POLYMER, MANUFACTURE THEREOF AND CURABLE COMPOSITION THEREFROM

Patent number:

JP11080250

Publication date:

1999-03-26

Inventor:

KITANO KENICHI; NAKAGAWA YOSHIKI; KUSAKABE

MASATO

Applicant:

KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

Classification:

- international:

C08F8/00; C08F4/42; C08F8/42; C08F8/44; C08F12/08;

C08F20/10; C08L57/00; C08L83/06

- european:

Application number: JP19980107779 19980417

Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP11080250

PROBLEM TO BE SOLVED: To achieve excellent curing characteristics of a polymer by incorporating an alkenyl group into at least one end of the mainchain of the polymer. SOLUTION: A vinyl polymer contains an alkenyl group represented by Formula (wherein R<1> and R<2> are each H or a monovalent organic group; R<3> is a divalent 1-20C aryl optionally containing one or more ether or ester bonds; and R<4> is H, 1-10C alkyl, 6-10C aryl or 7-10 aralkyl) at least one end of its main chain. The vinyl polymer is obtained by polymerizing vinyl monomers to prepare a vinyl polymer having a group represented by Formula II (wherein X is Cl, Br or I) at least one end of its main chain, followed by substitution of the halogen atom at the end for an alkenyl-containing oxyanion represented by Formula III (wherein M<+> is an alkali metal ion or a quaternary ammonium ion). A curable composition is obtained by mixing the vinyl polymer and a hydroxy-containing compound.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開平11-80250

(43)公開日 平成11年(1999)3月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号		FI					
CO8F 8/00			C08F	8/00	,			
4/42				4/42				
8/42				8/42		•		
8/44		8/44						
12/08		12/08						
		審査請求	未請求請求以	頁の数25	OL	(全 21	頁)	最終頁に続く
(21) 出願番号	特顧平10-107779		(71)出願人	0000009	941			
				鐘洞化	学工業	株式会社	:	
(22)出顧日	平成10年(1998) 4月17日		大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号					
			(72)発明者	北野	建一			
(31)優先権主張番号	特顧平9-102136		兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鏡					
(32)優先日	平 9 (1997) 4 月18日		潤化学工業株式会社総合研究所神戸研究所					
(33)優先権主張国	日本(JP)			内				
			(72)発明者	中川(佳樹			•
				兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鏡				
				潤化学:	工業株	式会社總	合研究	所神戸研究所
	·			内				
			(74)代理人	弁理士	安富	康男	G12	名)
								最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体、該重合体の製造方法、及び、該重合体を用いた硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】 主鎖末端にアルケニル基又は架橋性シリル基を有するビニル系重合体、該重合体の製造方法、及び、 該重合体を用いた硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 少なくとも1つの主鎖末端にハロゲンを有するビニル系重合体を製造し、この末端ハロゲンを、アルケニル基含有オキシアニオンで置換することにより、少なくとも1つの主鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を製造する。また、この重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させることにより、少なくとも1つの主鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表されるアルケニル * $-CH_{2} - C(R^{2})(R^{2}) - O - R^{3} - C(R^{4}) = CH_{2}(1)$

(式中、R¹及びR¹は、同一又は異なって、1価の有 機基を表す。R'は、1個以上のエーテル結合又はエス テル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の有 機基を表す。R'は、水素、炭素数1~10のアルキル 基、炭素数6~10のアリール基又は炭素数7~10の アラルキル基を表す。)

【請求項2】 一般式(1)において、R'が、下記一 10 法。 般式(2)で表される2価の有機基である請求項1記載 の重合体。

 $-C_{\bullet}H_{\bullet}-(CH_{2})_{n}-(2)$

(式中、C, H, は、フェニレン基を表す。nは、0~ 14の整数を表す。)

【請求項3】 一般式(1)において、R³が、下記一 般式(3)で表される2価の有機基である請求項1記載 の重合体。

-C(0)-R'-(3)

(式中、R'は、直接結合、又は、1個以上のエーテル 20 結合若しくはエステル結合を含んでいてもよい炭素数1 ~19の2価の有機基を表す。)

【請求項4】 一般式(3)において、R'が、直接結 合、又は、下記一般式(4)で表される2価の有機基で ある請求項3記載の重合体。

-(CH₂), - (4)

(式中、nは、1~19の整数を表す。)

【請求項5】 主鎖は、(メタ)アクリル酸系モノマー が重合してなるものである請求項1、2、3又は4記載

【請求項6】 (メタ) アクリル酸系モノマーは、アク リル酸エステルモノマーである請求項5記載の重合体。

【請求項7】 (メタ)アクリル酸系モノマーは、メタ クリル酸エステルモノマーである請求項5記載の重合

【請求項8】 アクリル酸エステルモノマーは、アクリ ル酸ブチルである請求項6記載の重合体。

【請求項9】 主鎖は、スチレン系モノマーが重合して なるものである請求項1、2、3又は4記載の重合体。 【請求項10】 ゲルパーミエーションクロマトグラフ 40

ィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量 (Mn) の比 (Mw/Mn) が、1.8以下の値である 請求項1~9のいずれか1項に記載の重合体。

【請求項11】 数平均分子量は、500~10000 0の範囲にある請求項1~10のいずれか1項に記載の 重合体。

【請求項12】 請求項1~11のいずれか1項に記載 の重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合 物を付加させてなることを特徴とする、少なくとも1つ の主鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体。

*基を、少なくとも1つの主鎖末端に有することを特徴と するビニル系重合体。

【請求項13】 ビニル系モノマーを重合して、下記一 般式(5)で表される基を少なくとも1つの主鎖末端に 有するビニル系重合体を製造し、次いで、前記重合体の 末端ハロゲンを、下記一般式(6)で表されるアルケニ ル基含有オキシアニオンで置換することを特徴とする、 請求項1~11のいずれか1項に記載の重合体の製造方

 $-CH_{2}$ $-C(R^{1})(R^{2})(X)$

(式中、R¹及びR¹は、同一又は異なって、ビニル系 モノマーのピニル基に結合した基に由来する1価の有機 基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。) $M^{\bullet} O^{-} - R^{3} - C (R^{\bullet}) = CH_{2}$ (6)

(式中、R'は、1個以上のエーテル結合又はエステル 結合を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の有機基 を表す。R⁴ は、水素、炭素数1~10のアルキル基、 炭素数6~10のアリール基又は炭素数7~10のアラ ルキル基を表す。M*は、アルカリ金属イオン又は4級 アンモニウムイオンを表す。)

【請求項14】 アルケニル基含有オキシアニオンは、 一般式(6)において、R"が、下記一般式(3)で表 される2価の有機基であるものである請求項13記載の 製造方法。

 $-C(0)-R^{3}-(3)$

(式中、R'は、直接結合、又は、1個以上のエーテル 結合若しくはエステル結合を含んでいてもよい炭素数1 ~19の2価の有機基を表す。)

【請求項15】 M・は、ナトリウムイオン又はカリウ 30 ムイオンである請求項13又は14記載の製造方法。

【請求項16】 開始剤として、有機ハロゲン化物又は ハロゲン化スルホニル化合物を用い、触媒として、遷移 金属錯体を用いてビニル系モノマーを重合する請求項1 3、14又は15記載の製造方法。

【請求項17】 遷移金属錯体は、銅、ニッケル、ルテ ニウム及び鉄からなる群より選択される金属の錯体であ る請求項16記載の製造方法。

【請求項18】 遷移金属錯体は、銅錯体である請求項 17記載の製造方法。

【請求項19】 連鎖移動剤を用いてビニル系モノマー を重合する請求項13、14又は15記載の製造方法。 【請求項20】 ビニル系モノマーを重合して、下記一 般式(5)で表される基を少なくとも1つの主鎖末端に 有するビニル系重合体を製造し、前記重合体の末端ハロ ゲンを、下記一般式(6)で表されるアルケニル基含有 オキシアニオンで置換して、アルケニル基を少なくとも 1つの主鎖末端に有するビニル系重合体を得、次いで、 前記アルケニル基に、架橋性シリル基を有するヒドロシ 50 ラン化合物を付加させることを特徴とする、請求項12

記載の架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合 体の製造方法。

 $-CH_{2}$ $-C(R^{1})(R^{2})(X)$ (5)

(式中、R¹ 及びR² は、同一又は異なって、ビニル系 モノマーのビニル基に結合した基に由来する1 価の有機 基を表す。 Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。) M¹ O² - R² - C(R²) = CH, (6)

(式中、R³ は、1個以上のエーテル結合又はエステル 結合を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の有機基 を表す。R⁴ は、水素、炭素数1~10のアルキル基、 炭素数6~10のアリール基又は炭素数7~10のアラ ルキル基を表す。M⁴ は、アルカリ金属イオン又は4級 アンモニウムイオンを表す。)

【請求項21】 (A)請求項1~11のいずれか1項 に記載のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体、及び、(B)ヒドロシリル基含有化合物を含有する ことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項22】 (A)成分に含有されるアルケニル基と(B)成分に含有されるヒドロシリル基のモル比は、0.2~5の範囲にある請求項21記載の硬化性組成物。

【請求項23】 更に、ヒドロシリル化触媒を含有する 請求項21又は22記載の硬化性組成物。

【請求項24】 請求項12記載の架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体を主成分とすることを特徴とする硬化性組成物。

【請求項25】 硬化触媒を、請求項12記載の重合体 に対して0.01~5重量%含有する請求項24記載の 硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、アルケニル基又は 架橋性シリル基を、少なくとも1つの主鎖末端に有する ビニル系重合体、該重合体の製造方法、及び、該重合体 を用いた硬化性組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】主鎖末端に架橋性官能基としてアルケニル基を有する重合体は、ヒドロシリル基含有化合物等を硬化剤として用いることにより、あるいは、光反応を用いることにより架橋し、耐熱性、耐久性等の優れた硬化 40物を与えることが知られている。このような、アルケニル基を主鎖末端に有する重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシド等のポリエーテル系重合体;ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ボリイソブレン、ポリクロコブレン又はそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体;ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン等のポリエステル系重合体等が例示される。これらは、主鎖骨格と架橋形式に基づき、様々な用途に用いられている。

【0003】とれらの重合体はイオン重合や縮重合によ

り得られるが、ラジカル重合で得られるビニル系重合体で主鎖末端に架橋性官能基を有するものは、ほとんど実用化されていない。ビニル系重合体の中でも、(メタ)アクリル系重合体は、高い耐候性、透明性等、上記のポリエーテル系重合体やポリエステル系重合体では得られない特性を有しており、例えば、アルケニル基を主鎖末端ではなく側鎖に有する(メタ)アクリル系重合体は、高耐候性の塗料等に利用されている。

【0004】 このようなアルケニル基を側鎖に有するビニル系重合体に対して、アルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体では、硬化物性の優れた硬化物を得ることができる。従って、これまで多くの研究者によって、その簡便な製造方法が検討されてきたが、それらを工業的に製造することは容易ではない。特開平4-132706公報では、重合体末端のハロゲン基を変換して水酸基を導入する方法が開示されているが、水酸基を主鎖末端に有する重合体を架橋させる場合、毒性や安定性に問題があるイソシアネート化合物を用いなければならないことが多いため、架橋性末端基としては、アルケニ20 ル基や架橋性シリル基の方が好ましい。

【0005】特開平1-247403公報には、連鎖移動剤としてアルケニル基含有ジスルフィドを用いて、両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を合成する方法が開示されている。また、特開平6-211922公報には、同じく連鎖移動剤として水酸基を有するジスルフィドを用いて、両末端に水酸基を有するビニル系重合体を合成し、更に、水酸基の反応性を利用して両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を合成する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法では、両末端に確実にアルケニル基を導入するために、連鎖移動剤を大量に使用しなければならず、製造工程上問題がある。また、これらの方法では通常のラジカル重合が用いられているため、得られる重合体の分子量及び分子量分布(重量平均分子量と数平均分子量の比)のコントロ

[0006]

ールは困難である。

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状に鑑み、アルケニル基が高い比率で少なくとも1つの主鎖末端に導入されたビニル系重合体、該重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させることにより製造される、少なくとも1つの主鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体、これらの重合体の製造方法、及び、これらの重合体を用いた硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

[0007]

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、下記一般式(1)で表されるアルケニル基を、少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体である。特に、R'が、-C(O)-R'-で表される2価の有機基である場合は、下記一般式(1')で表されるアルケニル基

を、少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体* *である。

$$-CH_{1}$$
 $-C(R^{1})(R^{2}) - O - R^{3} - C(R^{4}) = CH_{1}(1)$
 $-CH_{1}$ $-C(R^{1})(R^{2}) - OC(O) - R^{3} - C(R^{4}) = CH_{1}(1')$

式中、R1及びR1は、同一又は異なって、1価の有機 基を表す。R'は、1個以上のエーテル結合又はエステ ル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の有機 基を表す。R'は、水素、炭素数1~10のアルキル 基、炭素数6~10のアリール基又は炭素数7~10の アラルキル基を表す。R'は、直接結合、又は、1個以 上のエーテル結合若しくはエステル結合を含んでいても 10 よい炭素数1~19の2価の有機基を表す。

【0008】本発明は、また、上記重合体に、架橋性シ リル基を有するヒドロシラン化合物を付加させてなる、 少なくとも1つの主鎖末端に架橋性シリル基を有するビ ニル系重合体でもある。

$$M^{\bullet} O^{-} - R^{\bullet} - C (R^{\bullet}) = CH_{\bullet}$$

式中、R'、R'及びR'は、上記と同じ。M'は、ア ルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。 アルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体を製造 し、次いで、上記アルケニル基に、架橋性シリル基を有 するヒドロシラン化合物を付加させる、上記架橋性シリ ル基を主鎖末端に有するビニル系重合体の製造方法でも

【0011】本発明は、更にまた、(A)上記アルケニ ル基を主鎖末端に有するビニル系重合体、及び、(B) ヒドロシリル基含有化合物を含有する硬化性組成物でも ある。本発明は、更にまた、上記架橋性シリル基を主鎖 末端に有するビニル系重合体を主成分とする硬化性組成 30 物でもある。以下、本発明を詳述する。

[0012]

【発明の実施の形態】本発明のアルケニル基を主鎖末端 に有するビニル系重合体は、上記一般式(1)で表され るアルケニル基を、少なくとも1つの主鎖末端に有する ビニル系重合体である。特に、上記一般式(1)におい て、R'が、-C(O)-R'-で表される2価の有機 基である場合は、上記一般式(1')で表されるアルケ ニル基を、少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系 重合体である。上記一般式(1)又は(1')におい て、R1 及びR1 は、同一又は異なって、1 価の有機基 を表す。上記1価の有機基としては、重合体の主鎖の製 造に用いられるビニル系モノマーのビニル基に結合した 基に由来する1価の有機基であれば特に限定されない。 【0013】上記一般式(1)において、R'は、1個 以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよ い炭素数1~20の2価の有機基を表す。具体例として は、- (CH,)。- (nは、1~20の整数を表 す。);-CH(CH,)-、-CH(CH,CH,) -, -C (CH,), -, -C (CH,)(CH, CH

※【0009】本発明は、更に、ビニル系モノマーを重合 して、下記一般式(5)で表される基を少なくとも1つ の主鎖末端に有するビニル系重合体を製造し、次いで、 この重合体の末端ハロゲンを、下記一般式(6)で表さ れるか、又は、R'が-C(O)-R'-で表される2 価の有機基である場合には下記一般式(6°)で表され る、アルケニル基含有オキシアニオンで置換する上記ア ルケニル基を主鎖末端に有する重合体の製造方法でもあ

 $-CH_{2} - C(R^{1})(R^{2})(X)$ (5) 式中、R¹及びR¹は、上記と同じ。Xは、塩素、臭素 又はヨウ素を表す。

(6)

 $M^{*} O^{-} - C(O) - R^{*} - C(R^{*}) = CH_{2}(6')$,) - C (CH, CH,), - CH, CH (C H,)-;-(CH,),-O-(nは1~20の整数 【0010】本発明は、更にまた、上記製造方法により 20 を表す。):-CH(CH,)-O-、-CH(CH, ,)(CH, CH,) -O-(CH, CH,),-O-: -(CH,), -O-CH, -(nit, 1~19)の整数を表す。); - CH(CH,) - O-CH, -、 -CH (CH, CH,) -O-CH, -, -C (CH ,),-O-CH,-,-C(CH,)(CH,CH,) -O-CH₂ - C (CH₂ CH₃)₂ -O-CH₂ -, - (CH₂), -OC (O) -; - (CH₂), -OC (O) - (CH,)。- (m及びnは、同一又は異 なって、0~19の整数を表す。ただし、0≦m+n≦ 19を満たす。);-(CH₂),-C(O)O-(C H,)。 - (m及びnは、同一又は異なって、0~19 の整数を表す。ただし、0≤m+n≤19を満た す。);-CH,-C(O)O-(CH,),-O-C H_{z} - CH (CH,) - C (O) O- (CH,), -O-CH, -, -CH (CH, CH,) -C (O) O $-(CH_1)_1 - O - (CH_1)_2 - C(O)O$ -, -C (CH,)(CH, CH,) -C (O) O-. -C(CH、CH、)、-C(O)O-等が挙げられる。 【0014】また、R'は、ベンゼン環を含んでいても よい。この場合の具体例としては、o-, m-, p-C $_{6}$ H₄ -\ o-\ m-\ p-C₆ H₄ -CH₂ -\ o -, m_{-} , $p-C_{6}$ H_{4} -O-, o-, m_{-} , $p-C_{6}$ $H_{\bullet} - O - CH_{\bullet} - C_{\bullet} -$ CH (CH,) -, o-, m-, $p-C_6$ H₄ -O-C $(CH,), -; o-, m-, p-C_6H_4-(CH)$ 、)。- (nは、0~14の整数を表す。); o-, m -, $p-C_6$ H_4 $-O-(CH_2)_n$ $-(nit, 0~1)_n$ 4の整数を表す。); o-, m-, p-CH, -C。H 50 , -, o-, m-, $p-CH_2-C_0H_4-CH_2-$,

 $o-, m-, p-CH_2-C_6H_4-O-, o-, m$ $-, p-CH_2-C_5H_4-O-CH_2-, o-, m$ -, p-CH₂ -C₆ H₄ -O-CH (CH₃) -; o -, m-, p-CH, -C, H, -O-C (CH,), $-; o-, m-, p-CH_2-C_6H_4-(CH_2)_n$ - (nは、0~13の整数を表す。); o-, m-, p -CH₂ -C₆ H₄ -O-(CH₂)_n -(nは、0~ 13の整数を表す。); o-, m-, p-C。H。-C (O) O-, o-, m-, $p-CH_2-C_6H_4-C$ (O) O-; o-, m-, p-C (O) -C。H, -C 10 酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸ト (O) O-(CH₂)。-(nは、0~12の整数を表 す。) 等が挙げられる。

【0015】とれらのうち、好ましいものとしては、一 般式(2);

 $-C_{\bullet}H_{\bullet}-(CH_{2})_{n}-(2)$ で表される2価の有機基が挙げられる。式中、C。H. は、フェニレン基を表す。nは、0~14の整数を表

【0016】また、上記R'は、一般式(3); -C(0)-R'-(3)

で表される2価の有機基であってもよい。との時、上記 一般式(1)は、上記一般式(1')により表すことが できる。式中、R'は、直接結合、又は、1個以上のエ ーテル結合若しくはエステル結合を含んでいてもよい炭 素数1~19の2価の有機基を表す。この2価の有機基 の具体例としては、R'で既に例示したもの等を挙げる ことができる。上記R'の好ましいものは、直接結合、 又は、一般式(4);

 $-(CH_2)_{a}-(4)$

の整数を表す。

【0017】上記一般式(1)又は(1')において、 R*は、水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6 ~10のアリール基又は炭素数7~10のアラルキル基 を表す。好ましいものとしては、本発明の重合体を硬化 性樹脂として使用する際の反応性の観点から、水素又は メチル基が挙げられる。

【0018】本発明のビニル系重合体の主鎖の製造に用 いられるビニル系モノマーとしては特に限定されず、各 種のものを用いることができる。例示するならば、(メ タ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロビ ル、 (メタ) アクリル酸イソプロピル、 (メタ) アクリ ル酸-n-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、 (メタ) アクリル酸-tert‐ブチル、(メタ)アク

リル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキ シル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) ア クリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オ クチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、 (メタ) アクリル酸ノニル、(メタ) アクリル酸デシ

ル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸 フェニル、 (メタ) アクリル酸トルイル、(メタ)アク リル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエ チル、(メタ) アクリル酸-3-メトキシブチル、(メ タ) アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ) アク リル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸2-アミノエチル、ャー(メタクリロイルオ キシプロビル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル リフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリ フルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフ ルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフル オロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル 酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフル オロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオ ロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)ア クリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)ア 20 クリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アク リル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メ タ) アクリル酸系モノマー; スチレン、ビニルトルエ ン、α-メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンス ルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー; パーフル オロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリ デン等のフッ素含有ビニルモノマー; ビニルトリメトキ シシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビ ニル系モノマー;無水マレイン酸、マレイン酸、マレイ ン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル: で表される2価の有機基である。式中、nは、 $1\sim1$ 9 30 フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアル キルエステル;マレイミド、メチルマレイミド、エチル マレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、 ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマ レイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミ ド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマ ー;アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリ ル基含有ビニル系モノマー:アクリルアミド、メタクリ ルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー; 酢酸ビニ ル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸 40 ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類;エチレ ン、プロピレン等のアルケン類;ブタジエン、イソプレ ン等の共役ジェン類;塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩 化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これら は、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わ ない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノ マー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。よ り好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタク リル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アク リル酸ブチルである。

50 【0019】本発明のアルケニル基を主鎖末端に有する

ビニル系重合体は、分子量分布、すなわち、ゲルパーミ エーションクロマトグラフィー (GPC)で測定した重 量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比 (M w/Mn)が、1.8以下の値であることが好ましい。 より好ましくは、1. 6以下であり、更に好ましくは、 1. 3以下である。本発明でのGPC測定においては、 通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリス チレンゲルカラムにて行う。数平均分子量等は、ポリス チレン換算で求めるととができる。

【0020】本発明のアルケニル基を主鎖末端に有する 10 ビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、5 00~10000の範囲が好ましく、3000~50*

〔式中、R11及びR11は、同一若しくは異なって、炭素 数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール 基、炭素数7~20のアラルキル基、又は、(R ')。 SiO-(R:は、炭素数1~20の1価の炭化水素基 であって、3個のR,は、同一であってもよく、異なっ ていてもよい。)で示されるトリオルガノシロキシ基を 表す。R''又はR''が2個以上存在するとき、それらは 20 同一であってもよく、異なっていてもよい。Yは、水酸 基又は加水分解性基を表し、2個以上存在するとき、そ れらは同一であってもよく、異なっていてもよい。aは 0、1、2又は3を表す。bは、0、1又は2を表す。 mは、0~19の整数を表す。ただし、a+mb≥1で あることを満足するものとする。〕

【0023】上記Yで示される加水分解性基としては特 に限定されず、従来公知のものを用いることができ、具 体的には、水素、ハロゲン、アルコキシ基、アシルオキ シ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミ 30 ド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキ シ基等が挙げられる。なかでも、加水分解性がマイルド で取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が好まし い。上記Yである加水分解性基及び/又は水酸基は、1 個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ る。また、a+mb、すなわち、加水分解性基及び/又 は水酸基の総和は、1~5の範囲が好ましい。加水分解 性基が1個のケイ素原子に2個以上結合するときは、そ れらは同一であっても、異なっていてもよい。上記ヒド ロシラン化合物を構成するケイ索原子は、1個でもよ く、2個以上であってもよいが、シロキサン結合により 連結されたケイ素原子の場合には20個程度まであって もよい。本明細書中、架橋性シリル基とは、上述の基Y の結合したシリル基を指し、水酸基、又は、加水分解性 基が加水分解して生じた水酸基により、−Si−〇−S i-架橋を形成することができる。

【0024】上記一般式(10) におけるR''及びR'' の具体例としては、例えば、メチル基やエチル基等のア ルキル基;シクロヘキシル基等のシクロアルキル基;フ ェニル基等のアリール基;ベンジル基等のアラルキル

*000の範囲がより好ましい。分子量が500以下であ ると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、 また、100000以上であると、ハンドリングが困難 になる。

【0021】本発明は、また、上記アルケニル基を主鎖 末端に有するビニル系重合体に、架橋性シリル基を有す るヒドロシラン化合物を付加させてなる、少なくとも1 つの主鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体 である。

【0022】上記架橋性シリル基を有するヒドロシラン 化合物としては特に限定されず、代表的なものを示す と、一般式(10)で表される化合物が例示される。 $H - [Si(R^{13})_{2-b}(Y)_{b}O]_{a} - Si(R^{14})_{3-a}(Y)_{a}(10)$

> 基;R、がメチル基やフェニル基等である(R'),S iO-で示されるトリオルガノシリル基等が挙げられ る。

【0025】上記一般式(10)で表されるヒドロシラ ン化合物の具体例としては、HSiCl,、HSi(C H,) C1, , HS i (CH,), C1, HS i (OC H,), HSi (CH,) (OCH,), HSi (CH,), OCH, (HSi (OC, H,), (HS i (CH,) (OC, H,), HSi (CH,), O C, H, HSi (OC, H,), HSi (C, H ,) (OCH,), HSi(C, H,), OCH, (HSi(C, H,) (OCH,), HSi(C, H ,), (OCH,), HSi(CH,) (OC(O)C H,), (HSi(CH,), O-[Si(CH,), O],-Si (CH,) (OCH,), . HSi (CH ,)[O−N=C(CH,),], (各式中、C。H, は、フェニル基である。) 等が挙げられる。

【0026】上記一般式(10)のヒドロシラン化合物 のなかでも、特に、一般式:

 $H-Si(R^{14})_{,-a}(Y)_{a}$

(式中、R¹⁴、Y及びaは上記と同じ。)で表されるヒ ドロシラン化合物が、入手容易な点から好ましい。上記 加水分解性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体 は、後に詳述する方法で製造することができる。

【0027】本発明のアルケニル基を主鎖末端に有する 重合体は、例えば、以下の製造方法により得ることがで 40 きる。すなわち、ビニル系モノマーを重合して、上記一 般式(5)で表される基を少なくとも1つの主鎖末端に 有するビニル系重合体を製造し、次いで、この重合体の 末端ハロゲンを、上記一般式(6)で表されるアルケニ ル基含有オキシアニオンで置換することにより本発明の 重合体が得られる。

【0028】上記製造方法において用いられるビニル系 モノマーとしては特に限定されず、既に例示したもの等 が用いられる。

【0029】上記一般式(5)で表される基を主鎖末端 50 に有するビニル系重合体は、ハロゲン系連鎖移動剤を用

いた重合や、最近精力的に研究されているリビングラジ カル重合(例えば、Matyjaszewskiら、ジ ャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティー (J. A m. Chem. Soc.)、1995年、117巻、5 614頁;マクロモレキュールズ (Macromole cules)、1995年、28巻、7901頁;サイ エンス (Science)、1996年、272巻、8 66頁、又は、Sawamotoら、マクロモレキュー ルズ、1995年、28巻、1721頁を参照)等を利 用することにより得られる。なかでも、反応及び生成物 の構造を制御しやすいことから、後者のリビングラジカ ル重合が好ましい。以下に、リビングラジカル重合法を 用いた、上記一般式(5)で表される末端構造を有する ビニル系重合体の製造方法について詳述する。

【0030】上記リビングラジカル重合は、開始剤とし て、有機ハロゲン化物(例えば、α位にハロゲンを有す るエステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化 合物) 又はハロゲン化スルホニル化合物を用い、触媒と して、遷移金属錯体を用いてビニル系モノマーを重合す ることを特徴とする。この重合法を用いると、従来のラ ジカル重合では困難であった、ビニル系重合体の分子量 及び分子量分布の制御が可能となる(分子量分布: 1. 1~1.8).

【0031】上記有機ハロゲン化物又はハロゲン化スル ホニル化合物は、ハロゲンが結合している炭素がカルボ ニル基、フェニル基又はスルフォニル基と結合している ため、炭素-ハロゲン結合が容易に活性化されて開始剤*

$$R^{s} R^{s} C (X) - R^{10} - R^{11} - C (R) = CH_{2} (8)$$

(式中、Rは、水素又はメチル基を表す。R*及びR* は、同一若しくは異なって、水素、炭素数1~20のア ルキル基、炭素数6~20のアリール基又は炭素数7~ 20のアラルキル基を表し、R°とR°は、他端におい て相互に連結していてもよい。R1ºは、-C(O)O-(エステル基)、-C(O)-(ケト基)、又は、o -, m-, p-フェニレン基を表す。R¹¹は、直接結 合、又は、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい 炭素数1~20の二価の有機基を表す。Xは、塩素、臭 **素又はヨウ素を表す。)**

【0034】上記置換基R。及びR。の具体例として は、水素、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソ プロピル基、n-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等 が挙げられる。R°とR°は他端において連結して環状 骨格を形成していてもよい。

【0035】上記一般式(8)で示される、アルケニル 基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、XCH $_{i}$ C (O) O (CH $_{i}$) $_{n}$ CH=CH $_{i}$, H, CC $(H)(X) C (O) O (CH_2)_n CH = CH_2$, $(H)(X) C (O) O (CH_2)_n CH = CH_2$ $(C), C(X)C(O)O(CH_{1}), CH=CH_{2}$, CH, CH, C (H)(X) C (O) O (CH,) ... $CH = CH_{2}$.

12

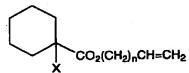
* として機能し得る。 これらの化合物を具体的に例示すれ ぱ、C。H、-CH、X、C。H、-C(H)(X) CH ,、C,H,-C(X)(CH,),(式中、C,H, は、フェニル基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を 表す。); R'-C(H)(X)-CO, R'、R'-C (CH,)(X) - CO, R', R' - C(H)(X) - C(O) $R' \setminus R' - C$ (CH,)(X) - C (O) R'(式中、R⁶ 及びR⁷ は、同一若しくは異なって、水素 原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20の 10 アリール基又は炭素数7~20のアラルキル基を表す。 Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。);R°-C。H , -SO, X(式中、R⁶ は、水素原子、炭素数1~2 0のアルキル基、炭素数6~20のアリール基又は炭素 数7~20のアラルキル基を表す。Xは、塩素、臭素又 はヨウ素を表す。) 等が挙げられる。

【0032】上記リビングラジカル重合の開始剤とし て、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハ ロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いると ともできる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基 20 を、他方の主鎖末端に上記一般式(5)で表される構造 を有するビニル系重合体が製造される。このような官能 基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキ シル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられ る。

【0033】上記アルケニル基を有する有機ハロゲン化 物としては特に限定されず、例えば、一般式(8)に示 す構造を有するものが例示される。

[0036]

(化1)



【0037】(上記の各式において、Xは、塩素、臭素 又はヨウ素を表す。nは、0~20の整数を表す。): $XCH_{2}C(0)O(CH_{2})_{0}O(CH_{2})_{0}CH=$ CH_{i} , H_{i} , CC (H)(X) C (O) O $(CH_{i}$), O(CH,), CH=CH, (H, C), C(X)C(O) O (CH₂), O (CH₂), $CH = CH_2$, C $H, CH, C(H)(X)C(O)O(CH_{2}), O(C$ H_{z}). $CH=CH_{z}$.

[0038]

【化2】

(式中、R、R[®]、R[®]、R^{*1}及びXは上記に同じ。R
**は、直接結合、-C(O)O-(エステル基)、-C (O)-(ケト基)、又は、o-, m-, p-フェニレン基を表す。)

【0042】上記一般式(9)において、R¹¹は、直接結合又は炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでいても良い)を表すが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しているため、この化合物は、ハロゲン化アリル化 30物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R¹¹は、C(O)〇基やフェニレン基等である必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R¹¹が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R¹¹は、C(O)〇基、C(O)基又はフェニレン基であることが好ましい。

[0043] 上記一般式(9)の化合物を具体的に例示するならば、CH, = CHCH, X、CH, = C(CH,) CH, X、CH, = C(CH,) CH, X、CH, = C(CH,) CH, X、CH, = CHC(H)(X)CH, CH, = CHC(X)(CH,), CH, = CHC(H)(X)CH, CH, = CHC(H)(X)CH, CH, = CHC(H)(X)CH, CH, = CHC(H)(X)CH, CH, CH, CH, CH, = CHCH, C(H)(X)-CO, R、CH, = CH(CH,), ※

 $R^{\circ} R^{\circ} C (X) - R^{1\circ} - R^{11} - C (H)(R) CH_{i} - [Si(R^{13})_{i-b} (Y)_{b} O]_{\bullet} - Si(R^{14})_{i-b} (Y)_{\bullet} (12)$

(式中、R、R*、R*、R**、R**、R**、R**、X、a、b及びmは、上記と同じ。)

* て、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、1~2 0の整数を表す。mは、0~20の整数を表す。); [0040] o, m, p-XCH₂ -C₆ H₄ -O- $(CH_2)_n - CH = CH_2$, o, m, p-CH, C $(H)(X) - C_6 H_4 - O - (CH_2)_6 - CH = CH$, o, m, p-CH, CH, C(H)(X)-C, H. -O-(CH,), -CH=CH,(上記の各式におい て、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、0~2 0の整数を表す。); o. m. p-XCH, -C。H。 $-O-(CH_1)_n -O-(CH_1)_n -CH=CH$ $2 \cdot 0$, m, p-CH, C (H)(X) -C, H, -O-(CH₂)_n -O- (CH₂)_n -CH=CH₂, o,m, p-CH, CH, C(H)(X)-C, H, -O-(CH₂), -O-(CH₂), -CH=CH₂(上記 の各式において、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。 nは、1~20の整数を表す。mは、0~20の整数を

【0041】上記アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては、更に、一般式(9)で示される化合物も挙げられる。

 $H_{*} C = C (R) - R^{11} - C (R^{*})(X) - R^{12} - R^{*} (9)$

表す。)等が挙げられる。

※C(H)(X)-CO, R、CH, = CH(CH,), C(H)(X)-CO, R、CH, = CH(CH,), C(H)(X)-CO, R、CH, = CHCH, C (H)(X)-C, H,、CH, = CH(CH,), C (H)(X)-C, H,、CH, = CH(CH,), C (H)(X)-C, H, (上記の各式において、Xは、 塩素、臭素又はヨウ素を表す。Rは、炭素数1~20の アルキル基、炭素数6~20のアリール基又は炭素数7 ~20のアラルキル基を表す。)等を挙げることができる。

【0044】上記アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、o-, m-, p-CH, = CH-(CH,), -C, H, -SO, X、o-, m-, p-CH, = CH-(CH,), -O-C, H, -SO, X、(上記の各式において、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、0~20の整数を表す。)等である。

【0045】上記アルケニル基を有する開始剤を用いて 40 重合を行った場合、重合反応中に、開始剤のアルケニル 基が重合成長末端と反応する可能性があるため、反応温 度、反応時間等の重合条件には注意が必要である。 【0046】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン 化物としては特に限定されず、例えば、一般式(12) に示す構造を有するものが例示される。

【0047】上記一般式(12)の化合物を具体的に例 50 示するならば、XCH, C(O)O(CH,)。Si

 $(R^{14})_{3-4}$ $(Y)_{4}$ $Si - [OSi(R^{13})_{2-6}(Y)_{6}]_{4} - CH_{2} - C$

(OCH,), CH, C(H)(X)C(O)O(C H_{i}), S_{i} (OCH,), (CH,), C(X) C(O) O (CH,), Si (OCH,), XCH, C (O) O (CH₂) , Si (CH₃) (OCH₃) , CH, C (H) (X) C (O) O (CH,), Si (C H_{1}) (OCH,), (CH,), C(X)C(O)O(CH,)。Si(CH,)(OCH,)。(上記の 各式において、Xは塩素、臭素又はヨウ素を表す。n は、0~20の整数を表す。); [0048] XCH, C (O) O (CH,), O (CH 10 ,) s i (OCH,), \ H, CC (H) (X) C (O) O (CH₂) , O (CH₂) , Si (OCH₃) , (H, C), C (X) C (O) O (CH₂), O (CH,), Si (OCH,), CH, CH, C (H) (X) C (O) O (CH₁), O (CH₂). Si (OCH,), XCH, C (O) O (CH,), O (CH,), Si (CH,) (OCH,), H, CC (H) (X) C (O) O (CH₂), O (CH₂). -Si (CH,) (OCH,), (H, C), C(X) C(O)O(CH,),O(CH,).-Si(CH ,) (OCH,), CH, CH, C(H) (X) C (O) O (CH₂) , O (CH₂) , -S i (CH₃) (OCH,), (上記の各式において、Xは塩素、臭素 又はヨウ素を表す。nは、1~20の整数を表す。m は、0~20の整数を表す。): [0049] o, m, p-XCH₂ -C₆ H₄ - (CH ,), Si (OCH,), o, m, p-CH, C (H) (X) $-C_6$ H₄ - (CH₂), Si (OCH *

*,), o, m, p-CH, CH, C (H) (X) -C $_{6}$ H_{$_{4}$} - (CH_{$_{2}$}), Si (OCH_{$_{3}$}), o, m, p -XCH, -C, H, - (CH,), Si (OCH,) , c, m, p-CH, C(H)(X)-C, H, - (CH_{2}) , Si (OCH_{3}) , o, m, p-CH, $CH_{2}C(H)(X)-C_{6}H_{4}-(CH_{2}), Si$ (OCH,), \cdot o, m, $p-XCH_1-C_0H_1-C_0H_1$ $(CH_{1})_{1} - O - (CH_{1})_{1} Si (OCH_{1})_{1}$ o, m, $p - CH_1 C(H) (X) - C_6 H_4 - (CH)$,),-O-(CH₁), Si(OCH₃), o, m, p-CH, CH, C(H)(X)-C, H, -(C H_{i}), $-O-(CH_{i})$, $Si(OCH_{i})$, o, $m, p-XCH_2-C_6H_4-O-(CH_2), Si$ (OCH,), o, m, p-CH, C(H)(X)- $C_6 H_4 - O - (CH_2)_3 Si (OCH_3)_3$, o. m, p-CH, CH, C(H)(X)-C, H, -O- $(CH_1)_1 - Si(OCH_1)_1$, o, m, p-XC $H_{1} - C_{6} H_{4} - O - (CH_{1})_{1} - O - (CH_{1})_{3}$ $-Si(OCH_3)_3$, o, m, p-CH₃C(H) $(X) - C_6 H_4 - O - (CH_2)_2 - O - (CH_2)$, Si (OCH,), o, m, p-CH, CH, C(H) $(X) - C_6 H_4 - O - (CH_2)_2 - O - (C$ H₂), Si(OCH,),(上記の各式において、X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)等が挙げられる。 【0050】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン 化物としては、更に、一般式(13)で表される化合物 も例示される。

16

a、b、m、X及びYは上記に同じ。) 【0051】とのような化合物を具体的に例示するなら ば、(CH, O), SiCH, CH, C(H)(X)C, H, (CH, O), (CH,) SiCH, CH, C (H) (X) C, H, (CH, O), Si (CH,) , C(H)(X) - CO, R, (CH, O), (CH),) Si (CH₂), C(H) (X) -CO₂ R. (C H, O), Si(CH,), C(H)(X)-CO,R, (CH, O), (CH,) Si (CH,), C (H) $(X) - CO_2$ R. (CH, O), Si (CH $_{1}$) $_{4}$ C (H) (X) $_{7}$ CO, R. (CH, O) $_{1}$ (C H,) S i (CH,), C (H) (X) -CO, R, (CH, O), Si(CH,), C(H)(X)-CO, R. (CH, O), (CH,) Si (CH,), C (H) $(X) - CO_i R$, $(CH_i O)_i Si (CH$ H_{1}) S i (CH₂), C (H) (X) -C₆ H₁, $(CH, O), Si(CH_1), C(H)(X)-C_6$ H, (CH, O), (CH,) Si (CH,), C

 $H_{1}(R) - R^{11} - C(R^{*})(X) - R^{12} - R^{*}(13)$ (H) (X) - C。H, (上記の各式において、Xは、 塩素、臭素又はヨウ素を表す。Rは、炭素数1~20の アルキル基、炭素数6~20のアリール基又は炭素数7 ~20のアラルキル基を表す。) 等が挙げられる。 【0052】上記ヒドロキシル基を有する有機ハロゲン 化物又はハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定 されず、下記のような化合物が例示される。 $HO - (CH_1)_{n} - OC(O)C(H)(R)(X)$ (式中、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。Rは、水 40 累、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のア リール基、又は、炭素数7~20のアラルキル基を表 す。nは、1~20の整数を表す。) 【0053】上記アミノ基を有する有機ハロゲン化物又 はハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定され ず、下記のような化合物が例示される。 H, N-(CH,), -OC(O)C(H)(R)(X)(式中、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。Rは、水 素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のア リール基、又は、炭素数7~20のアラルキル基を表 50 す。nは、1~20の整数を表す。)

10

30

17

【0054】上記エポキシ基を有する有機ハロゲン化物 又はハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のような化合物が例示される。

[0055]

【化3】

[0056] (式中、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。Rは、水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は、炭素数7~20のアラルキル基を表す。nは、1~20の整数を表す。)

【0057】上記リビングラジカル重合において、開始 剤として、2つ以上の開始点を有する有機ハロゲン化物 又はハロゲン化スルホニル化合物を用いて重合を行うと、上記一般式(1)で表されるアルケニル基を1分子内に2つ以上有するビニル系重合体を製造することがで 20 きる。すなわち、2つの開始点を持つ開始剤を用いて重合を行った場合、上記一般式(5)で表される構造を両末端に有するビニル系重合体が得られる。この末端ハロゲンを、アルケニル基含有オキシアニオンで置換することによって、アルケニル基を両末端に有するビニル系重合体が得られる。この開始剤を具体的に例示すれば、

[0058]

【化4】

【0059】(式中、C。H、は、フェニレン基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。Rは、炭素数 $1\sim20$ のアルキル基、炭素数 $6\sim20$ のアリール基又は炭素数 $7\sim20$ のアラルキル基を表す。nは、 $0\sim20$ の整数を表す。):

[0060] [{£5]

す。nは、0~20の整数を表す。C。H。は、フェニ レン基を表す。) 等が挙げられる。

【0062】上記リビングラジカル重合は、無溶剤又は 各種の溶剤中で行うことができる。上記溶剤としては、 例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒;ジエ チルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶 媒:塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水 **素系溶媒;アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソ** ブチルケトン等のケトン系溶媒; メタノール、エタノー ル、プロパノール、イソプロパノール、n – ブチルアル コール、tert‐ブチルアルコール等のアルコール系 溶媒:アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニト リル等のニトリル系溶媒;酢酸エチル、酢酸ブチル等の エステル系溶媒:エチレンカーボネート、プロピレンカ ーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。と れらは、単独又は2種以上を混合して用いることができ る。また、上記重合は、室温~200°Cの範囲で行うと とができ、好ましくは、50~150℃の範囲である。 【0063】上記リビングラジカル重合の触媒として用 いられる遷移金属錯体としては特に限定されず、好まし 50 ビングラジカル重合以外に、ハロゲン化物を連鎖移動剤

【0061】(式中、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表 30 いものとして、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄 又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅 の錯体が好ましい。 1 価の銅化合物を具体的に例示する ならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シア ン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅 化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2,2' - ビビリジル及びその誘導体、1,10-フェナントロ リン及びその誘導体、ペンタメチルジエチレントリアミ ン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2 価 の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 (RuCl、(PPh,),)も触媒として好適であ る。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性 化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。 更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体(F eCl、(PPh,),)、2価のニッケルのビストリ フェニルホスフィン錯体(NiCl, (PPh,) 、)、及び、2価のニッケルのピストリブチルホスフィ ン錯体(NiBr、(PBu、)、)も、触媒として好 適である。

【0064】本発明の製造方法における重合は、上記リ

(テローゲン) として用いる重合であってもよい。上記 ハロゲン化物としては、四塩化炭素、四臭化炭素、塩化 メチレン、臭化メチレン等が用いられる。

【0065】上記製造方法により製造された、上記一般式(5)で表される基を少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体の末端ハロゲンを、上記一般式

(6)で表されるアルケニル基含有オキシアニオンで置換することにより、本発明のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体が得られる。以下に、アルケニル基含有オキシアニオンによる置換法について詳述する。

【0066】上記アルケニル基含有オキシアニオンを表す一般式(6)において、R³及びR³は、上記のものと同じ置換基であり、これらの具体例としては、上で例示したものが全て使用できる。特に、R³が、-C

(O) $-R^{\circ}$ - で表される場合には、上記一般式(6)は、上記一般式(6) で表される。

【0067】上記一般式(6)において、M・は、オキシアニオンの対カチオンであり、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。上記アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カ 20リウムイオン等が挙げられ、好ましくは、ナトリウムイオン又はカリウムイオンである。上記4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、ジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられる。

【0068】上記一般式(6)で表されるアルケニル基 含有オキシアニオンの前駆体としては、H、C=CH- $CH_{i} - OH_{i} H_{i} C = CH - CH (CH_{i}) - OH_{i}$ H_{\star} C=C (CH₁) -CH₂ -OH₃ H₄ C=CH-(CH₂) 。-OH(nは、2~20の整数を表 す。)、H, C=CH-CH, -O-(CH,), -O $H, H, C = CH - C(O)O - (CH_2)_1 - OH_2$ $H_{1} C = C (CH_{1}) - C (O) O - (CH_{2})_{1} - O$ $H, o-, m-, p-H_2 C=CH-C_6 H_4 -OH,$ $o-, m-, p-H_2$ $C=CH-CH_2-C_6$ H_4-O $H_{co-, m-, p-H_{2}} C = CH - CH_{2} - O - C_{6}$ H_{\bullet} -OH, o-, m-, p-H₂ C=CH-C₆ H₄ $-CH_{2}$ $-OH_{3}$ o-, m-, $p-H_{2}$ C=CH-CH 40 $_{1}$ -C₆ H₄ -CH₂ -OH₃ o-, m-, p-H₂ C =CH-CH, -O-C, H, -CH, -OH等が挙げ られる。

【0069】更に、上記一般式(6)で表されるアルケニル基含有オキシアニオンの前駆体として、H, C=CH-C(O)-OH、H, C=C(CH,)-C(O)-OH、H, C=CH-(CH,)-C(O)-OH、H, C=CH-(CH,),-C(O)-OH(nは、2~20の整数を表す。)、H, C=CH-(CH,),-C(O)-OH(m及びn

22

は、同一又は異なって、0~19の整数を表す。)、o -, m-, p-H₂ C=CH-C₆ H₆ -C(O)-O H、o-, m-, p-H₂ C=CH-CH₂ -C₆ H₆ -C(O)-OH、o-, m-, p-H₂ C=CH-C H₂ -O-C₆ H₆ -C(O)-OH、o-, m-, p -H₂ C=CH-(CH₂)₆ -OC(O)-C₆ H₆ -C(O)-OH(nは、0~13の整数を表す。)等 も挙げられる。これらは、上記一般式(6')で表すこ とができる化合物でもある。

【0070】上記前駆体を塩基と作用させることによっ て、上記一般式(6)で表されるアルケニル基含有オキ シアニオンを調製することができる。上記塩基としては 各種のものを使用できる。例示すると、ナトリウムメト キシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナ トリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエ トキシド、ナトリウムーtertーブトキシド、カリウ ムーtert‐ブトキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリ ウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナト リウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カ リウム、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチル リチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムジイソ プロビルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド;ト リメチルアミン、トリエチルアミン、トリプチルアミン 等のアルキルアミン;テトラメチルエチレンジアミン、 ベンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン;ビ リジン、ピコリン等のビリジン系化合物等が挙げられ る。上記塩基の使用量は、上記前駆体に対して、0.5 ~5 当量、好ましくは0.8~1.2当量である。

【0071】上記前駆体と上記塩基を反応させる際に用 30 いちれる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等 の炭化水素系溶媒;ジェチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒;塩化メチレン、クロロホルム 等のハロゲン化炭化水素系溶媒;アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒;メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ローブチルアルコール、tertーブチルアルコール等のアルコール系溶媒:アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒;酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒;エチレンカーボネート等のカーボネート系溶媒;ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0072】上記一般式(6)で表されるアルケニル基合有オキシアニオンの具体的な製法について、更に説明する。例えば、前駆体として、o-, m-, p-H, C=CH-CH, -C。H, -OHを使用する場合であれば、不活性ガス雰囲気下の反応容器に、塩基、例えば、カリウム-tert-ブトキシドを仕込み、ジメチルアなり、セトアミド等の溶媒中で懸濁分散させる。この分散液中

に上記アリルフェノールを等モル加え、室温~70℃で 30分~1時間反応させるととにより、酸性プロトンが カリウムに置換されたアルケニル基含有オキシアニオン が得られる。

【0073】M: が4級アンモニウムイオンであるアル ケニル基含有オキシアニオンは、上記前駆体にアルキル アミン又はピリジン系化合物を直接作用させることによ り得られるが、上記のような方法でM・がアルカリ金属 イオンであるものを調製し、これに4級アンモニウムハ ライドを作用させることによっても得られる。上記4級 10 アンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニ ウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、ト リメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルド デシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウ ムハライド等が例示される。

【0074】上記のような方法で調整される一般式 (6)のアルケニル基含有オキシアニオンを、既に述べ た重合法により得られた一般式(5)の末端構造を有す るビニル系重合体と反応させることにより、一般式

(1)で表されるアルケニル基を主鎖末端に有するビニ ル系重合体を得ることができる。この反応は、既に述べ た溶媒中、0~150℃で行うことができる。一般式 (6)のアルケニル基含有オキシアニオンの使用量は、 一般式(5)の末端構造に対して、1~5当量であり、 好ましくは1~1.2当量である。

【0075】上述した架橋性シリル基を主鎖末端に有す るビニル系重合体は、上記アルケニル基を主鎖末端に有 するピニル系重合体を上述の方法により製造し、次い で、この重合体のアルケニル基に、上述した架橋性シリ ル基を有するヒドロシラン化合物を付加させることによ 30 り得られる。

【0076】上記架橋性シリル基を有するヒドロシラン 化合物を、主鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重 合体に付加させる際には、ヒドロシリル化触媒が使用さ れる。このヒドロシリル化触媒としては特に限定され ず、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、及 び、遷移金属触媒等が挙げられる。

【0077】上記ラジカル開始剤としては特に限定され ず、各種のものを用いることができる。例示するなら $\mathbf{t}'_{\mathbf{t}}$ 、 $\mathbf{t} - \mathbf{t}' - \mathbf{t}'$ 大ルペルオキシド、2, $\mathbf{5} - \mathbf{t}'$ ステルー 40 しては特に限定されず、各種のものを用いることができ 2. 5-ジ(t-ブチルペルオキシ) ヘキサン、2, 5 -ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3*

> R^{13} , SiO-[Si(R^{13}), O], -[Si(H)(R^{16})O], -[Si $(R^{16}) (R^{17}) O]_c - Si R^{15},$ i (R¹⁶) (R¹⁷) O], -SiR¹⁵, H (15)

(式中、R''及びR''は、同一若しくは異なって、炭素 数1~6のアルキル基、又は、フェニル基を表す。R11 は、炭素数1~10のアルキル基又は炭素数7~10の アラルキル基を表す。aは、0~100の整数を表す。

* -ヘキシン、ジクミルペルオキシド、 t - ブチルクミル ベルオキシド、α、α'-ビス(t-ブチルペルオキ シ) イソプロビルベンゼンのようなジアルキルベルオキ シド、ベンゾイルベルオキシド、p-クロロベンゾイル ベルオキシド、m‐クロロベンゾイルベルオキシド、 2, 4-ジクロロベンゾイルベルオキシド、ラウロイル ベルオキシド等のジアシルベルオキシド;過安息香酸t-ブチル等の過酸エステル;過ジ炭酸ジイソプロピ ル、過ジ炭酸ジー2-エチルヘキシル等のペルオキシジ カーボネート; 1, 1-ジ(t-ブチルペルオキシ)シ クロヘキサン、1、1-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3.3.5-トリメチルシクロヘキサン等のペルオキシ ケタール等が挙げられる。

【0078】また、上記遷移金属触媒としては特に限定 されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボ ンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化 白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン 等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0) -ジビ ニルテトラメチルジシロキサン錯体等が挙げられる。白 金化合物以外の触媒の例としては、RhC1(PPh ,), RhCl, RuCl, IrCl, FeC 1, AlCl, PdCl, H, O. NiCl , TiCl. 等が挙げられる。これらの触媒は単独で 用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。 【0079】本発明のアルケニル基を主鎖末端に有する ビニル系重合体より、これを主剤とする硬化性組成物を 得ることができる。すなわち、本発明の硬化性組成物 は、(A) 本発明のアルケニル基を主鎖末端に有するビ ニル系重合体、及び、(B)ヒドロシリル基含有化合物。 を含有するものである。

【0080】(A)成分のビニル系重合体は、単独で用 いてもよく、また、2種類以上を混合して用いてもよ い。(A)成分の分子量としては特に限定されず、50 0~10000の範囲にあるのが好ましく、3000 ~50000の範囲にあるのがより好ましい。500以 下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されに くく、100000以上であると、非常に高粘度又は溶 解性が低くなり、取り扱いが困難になる。

【0081】(B)成分のヒドロシリル基含有化合物と る。すなわち、下記一般式(14)又は(15)で表さ れる鎖状ポリシロキサン;

(14) HR^{11} , $SiO-[Si(R^{11}), O], -[Si(H)(R^{16})O], -[Si(H)(R^{16})O]$

> bは、2~100の整数を表す。cは、0~100の整 数を表す。)、及び、下記一般式(16)で表される環 状ポリシロキサン:

50 [0082]

[1L6]

25

【0083】(式中、R¹¹及びR¹¹は、炭素数1~6の アルキル基、又は、フェニル基を表す。R¹⁷は、炭素数 1~10のアルキル基又は炭素数7~10のアラルキル 基を表す。dは、0~8の整数を表す。eは、2~10 の整数を表す。fは、0~8の整数を表す。なお、d、*10

(式中、R¹*は、水素又はメチル基を表す。gは、2~100の整数を表す。hは、0~100の整数を表す。 C。H, は、フェニル基である。)

[0085]

[化7]

$$\begin{array}{c|c}
H & C_8H_5 \\
\hline
(SiO)_{\Gamma}(SiO)_{i} & \\
\hline
CH_3 & C_8H_5
\end{array}$$
(19)

【0086】(式中、R¹⁸は、水素又はメチル基を表す。iは、 $2\sim10$ の整数を表す。jは、 $0\sim8$ の整数を表す。なお、i及びjは、 $3\leq i+j\leq10$ の関係を満たす。C。H、は、フェニル基である。)

【0087】更に、(B)成分のヒドロシリル基含有化合物として、上記一般式(14)~(20)で表されるポリシロキサンに対して、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物を、反応後にも一部のヒドロ

* e及びfは、 $3 \le d + e + f \le 10$ を満たす。)を用いることができる。

【0084】これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これらのポリシロキサンの中でも、ビニル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有するポリシロキサンが好ましい。このような化合物の例として、下記一般式(17)又は(18)で表される鎖状ポリシロキサン、及び、下記一般式(19)又は(20)で表される環状ポリシロキサンが挙げられる。

シリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。上記の2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、

20 1, 7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン等の炭化水素系化合物;O,O'-ジアリルビスフェノールA、3,3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物;ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルビロメリテート等のエステル系化合物;ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物等が挙げられる。

【0088】とのような化合物は、ヒドロシリル化触媒の存在下、上記一般式(14)~(20)のポリシロキ サンに対して、少量の上記アルケニル基含有低分子化合物をゆっくり滴下することにより得られる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたヒドロシリル基含有化合物の除去のしやすさ、及び、(A)成分であるビニル系重合体への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。

[0089]

【化8】

【0090】 (nは、2、3又は4である。mは、5~ 10の整数である。)

【0091】本発明の硬化性組成物において、ビニル系 20 重合体(A)とヒドロシリル基含有化合物(B)は、任 意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、 アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が、0.2~5 の範囲にあることが好ましく、0.4~2.5であるこ とがより好ましい。モル比が5以上になると、硬化が不 十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られ ず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活 性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラックやボイ ドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。 【0092】成分(A)と成分(B)との硬化反応は、 2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応 をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を更に 添加してもよい。このようなヒドロシリル化触媒として は特に限定されず、既に述べたものを全て用いることが できる。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分 のアルケニル基1m01に対し、10-1~10-1m01 の範囲で用いるのが好ましく、より好ましくは10-3~ 10- molの範囲である。10-molより少ない と硬化が十分に進行しない。また、ヒドロシリル化触媒 は髙価であるので、10⁻¹mol以上は用いないのが好 ましい。

【0093】上記硬化性組成物において、2成分(A) 及び(B)と、必要に応じて上記ヒドロシリル化触媒と を混合し硬化させれば、発泡等の現象を伴わずに、深部 硬化性の優れた均一な硬化物を得ることができる。硬化 条件については特に限定されず、一般に0℃~200 ℃、好ましくは30℃~150℃で、10秒~24時間 硬化するのがよい。特に、80℃~150℃の高温では 10秒~1時間程度の短時間で硬化するものも得られ る。硬化物の性状は、用いる(A)ビニル系重合体及び

(B) ヒドロシリル基含有化合物の主鎖骨格や分子量に 依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く 作成することができる。上記硬化性組成物から得られる 硬化物の具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、 接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡 体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケッ ト、各種成形材料、人工大理石等である。

【0094】本発明においては、上記の架橋性シリル基 を主鎖末端に有するビニル系重合体を主成分とする硬化 性組成物を調製することもできる。この硬化性組成物に おいては、主成分である架橋性シリル基を主鎖末端に有 するビニル系重合体を、単独で用いても、また、2種類 30 以上を混合して用いてもよい。その分子量については特 に制限はないが、500~10000の範囲にあるの が好ましく、3000~50000の範囲がより好まし い。分子量が500以下であると、架橋性シリル基を主 鎖末端に有するビニル系重合体の本来の特性が発現され にくく、また、100000以上であると、ハンドリン グが困難になる。

【0095】架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル 系重合体は、水分と接触すると、架橋反応により3次元 化して硬化する。加水分解速度は、温度、湿度、及び、 架橋性シリル基の種類により変化するので、使用条件に 応じて適切な架橋性シリル基を選択しなければならな い。また、架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系 重合体の保存の際には、水分との接触を可能な限り断つ 必要がある。

【0096】上記硬化性組成物の硬化反応を促進するた めに、硬化触媒を添加してもよい。触媒としては、アル キルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩;オクチル酸 錫、ジブチル錫ジラウレート等のカルボン酸の金属塩; ジブチルアミン-2-エチルヘキソエート等のアミン塩 50 等が挙げられ、また、他の酸性触媒及び塩基性触媒も使

用しうる。その使用量としては特に制限はないが、架橋 性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体に対し、 0.01~5重量%用いるのが好ましい。

【0097】主成分である架橋性シリル基を主鎖末端に 有するビニル系重合体に、必要に応じて上記硬化触媒を 混合し硬化させれば、均一な硬化物を得ることができ る。硬化条件としては特に限定されず、一般に0~10 0℃、好ましくは10~50℃で1時間~1週間程度で ある。硬化物の性状は、用いる重合体の主鎖骨格や分子 量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅 10 広く作成することができる。

【0098】上記硬化物の具体的な用途を挙げるなら ば、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗 料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フ ィルム、ガスケット、各種成形材料、人工大理石等であ る。

[0099]

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説 明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるもの ではない。

【0100】実施例1

30mLの耐圧反応器に、アクリル酸メチル(7.5m L、7、17g、83、4mmol)、α、α'ージブ ロモーp-キシレン(438mg、1.67mmo 1)、臭化第一銅(239mg、1.67mmol)、 2. 2'-ビビリジル (518mg、3.34mmo 1)、酢酸エチル(6.0mL)、及び、アセトニトリ ル(1.5mL)を仕込み、10分以上、窒素を吹き込 んで、溶存酸素を除去した後、封管した。この混合物を 130℃に加熱し、1時間反応させた。混合物を酢酸エ 30 チル (20mL) で希釈し、希塩酸で3回、ブラインで 1回洗浄した。有機層をNa, SO, で乾燥し、揮発分*

*を減圧下留去し、下式に示すポリ(アクリル酸メチル) を得た(収量6.01g)。重合体の数平均分子量はG PC測定(ポリスチレン換算)により5600、分子量 分布は1.26であった。

[0101]

[{t9}

【0102】50mLの三口丸底フラスコに、還流管を つけ、窒素雰囲気下で反応容器にカリウムーtert-ブトキシド (160mg、1.43mmol)、ジメチ ルアセトアミド (3 m L) を仕込み、〇-アリルフェノ -ル(192mg、1.43mmol)を等モル加え、 室温で30分間反応させたのち、上記で得られたポリ (アクリル酸メチル) (2.0g) のジメチルアセトア ミド (2mL) 溶液を滴下し、室温で2時間反応させ た。反応溶液を氷水ー塩酸で中和し、酢酸エチル(30 20 mL)で抽出した。有機層を希塩酸で2回、ブラインで 1回洗浄した。有機層をNa、SO、で乾燥し、揮発分 を減圧下留去し、少量の酢酸エチルに溶解し、ヘキサン から再沈することにより、下式に示す両末端にアルケニ ル基を有するポリ(アクリル酸メチル)を得た(収量 1.70g)。生成物をトルエンに溶解し、重合体と等 量の珪酸アルミ (協和化学製:キョーワード700PE L)を添加して還流温度で1時間撹拌し、重合体中の微 量不純物を除去した。オリゴマ-1分子当たりに導入さ れたアルケニル基は、 ¹H NMR分析より、1.24 個であった。

[0103]

[化10]

【0104】次に、精製されたポリ(アクリル酸メチ ル)を酢酸エチル (2 m L) に溶解し、下式に示す多価 40 化合物のヒドロシリル基がモル比で 1 / 1. 2となる ハイドロジェンシリコン化合物、及び、0価白金の1, 1.3.3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキ サン錯体(8.3×10-"mol/Lキシレン溶液) を、上記のポリ (アクリル酸メチル) 溶液に加えて、よ く混合した。多価ハイドロジェンシリコン化合物の使用

量は、重合体のアルケニル基とハイドロジェンシリコン 量、また、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基 に対して、モル比で10つ当量とした。

[0105]

【化11】

【0106】このようにして得られた組成物の一部を1 30℃のホットプレート上にて硬化試験を行い、ゲル化 時間を測定すると、4分であった。また、残りの組成物 10 を型枠に流し込んで、揮発分を減圧留去し、100℃で 14時間加熱硬化させ、ゴム状の硬化物を得た。硬化物 をアセトンに24時間浸漬し、前後の重量変化からその ゲル分率を測定すると、45%であった。

【0107】製造例1

アルケニル基を有するカルボン酸塩の製造1

水酸化カリウムの1/2Nエタノール溶液(200m L) にウンデシレン酸(18.8g、0.102mo 1)を撹拌しながら0℃でゆっくり滴下した。揮発分を 減圧下留去することにより粗生成物を得た。粗生成物を 20 アセトンで洗浄後、減圧下加熱することにより下式に示 すウンデシレン酸のカリウム塩の白色固体を得た(8. 88g、収率88%)。

 $CH_{1} = CH - (CH_{1})_{1} - CO_{1} - K^{*}$ 【0108】実施例2

30mLの耐圧ガラス反応容器に、アクリル酸-n-ブ チル (7.5mL、6.72g、51.3mmol)、 α , $\alpha' - \mathcal{V} \mathcal{V} \mathcal{U} \mathcal{E} - \mathcal{P} - \mathcal{F} \mathcal{V} \mathcal{V}$ (270 mg, 1. 03mmol)、臭化第一銅(150mg、1.03m 6mmol)、酢酸エチル(6mL)、及び、アセトニ トリル (1.5mL)を仕込み、窒素ガスを10分間吹 き込んで溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を1 30°Cに加熱し、1.5時間反応させた。混合物を酢酸 エチル (20mL) で希釈し、生成した不溶固体をろ過 した後、濾液を希塩酸で2回、ブラインで1回洗浄し *

$$H_2C=CH(CH_2)_8 \longrightarrow O \longleftrightarrow CH_2 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow$$

[0111]

【0112】次に、精製されたポリ(アクリル酸ブチ ル) に、実施例1で用いた多価ハイドロジェンシリコン 化合物、及び、白金触媒を加えて、よく混合した。多価 ハイドロジェンシリコン化合物の使用量は、重合体のア ルケニル基とハイドロジェンシリコン化合物のヒドロシ リル基がモル比で1/1.2となる量、また、白金触媒 の使用量は、重合体のアルケニル基に対して、モル比で 10-1当量とした。

【0113】 このようにして得られた組成物の一部を1 30℃のホットプレート上にて硬化試験を行い、ゲル化 50 た。

*た。有機層をNa、SO、で乾燥し、揮発分を減圧下留 去し、下式に示す両末端にハロゲンを有するポリ(アク リル酸-n-ブチル)を5.0g得た(重合収率75 %)。重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレ ン換算)により5600、分子量分布は1.32であっ

【0110】次に、上記のようにして得られた末端にハ ロゲンを有するポリ (アクリル酸-n-ブチル) (5. 00g)、製造例1で合成されたウンデシレン酸のカリ ウム塩 (476mg、2.14mmol)、及び、ジメ チルアセトアミド(10mL)を仕込み、窒素雰囲気 下、70℃で6時間反応させた。混合物の揮発分を減圧 留去した後、酢酸エチルを加えて不溶分を濾別した。濾 液の揮発分を減圧留去することにより、下式に示す、末 端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチ ル) 4. 77gを得た。生成物をトルエンに溶解し、重 mol)、2,2′-ビビリジル(322mg、2.0 30 合体と等量の珪酸アルミ(協和化学製:キョーワード7 00PEL)を添加して2時間撹拌し、重合体中の微量 不純物を除去した。オリゴマー1分子当たりに導入され たアルケニル基は、 1H NMR分析より、1.70個 であった。

【化13】

時間を測定すると、60秒であった。また、残りの組成 物を型枠に流し込んで、減圧脱気し、100℃で20時 間加熱硬化させ、ゴム弾性を有するシート状硬化物を得 た。硬化物をトルエンに24時間浸漬し、前後の重量変 化からそのゲル分率を測定すると、85%であった。シ ート状硬化物から2(1/3)号形ダンベル試験片を打 ち抜き、島津製オートグラフを用いて、引っ張り試験を 行った(測定条件:23℃、200mm/min)。破 断強度は0.23MPa、破断伸びは128%であっ

【0114】製造例2

アルケニル基を有するカルボン酸塩の製造2

カリウムメトキシド(16.83g、0.240mo 1) をメタノール (200mL) に溶解し、4-ペンテ ン酸 (24.56g、0.245mol) を撹拌しなが ら0℃でゆっくり滴下した。揮発分を減圧下留去すると とにより粗生成物を得た。粗生成物を酢酸エチルで洗浄 後、減圧下加熱することにより下式に示す4-ペンテン 酸のカリウム塩の白色固体を得た(29.2g、収率8 8%).

 $CH_{1} = CH - (CH_{1})_{1} - CO_{1}^{-1} K^{*}$ 【0115】実施例3

500mLの耐圧ガラス反応容器に、アクリル酸-n-ブチル (112mL、100g、0.78mol)、 5.6mmol)、臭化第一銅(2.24g、15.6 mmol)、2,2'-ピピリジル(4.87g、3 1. 2mmol)、酢酸エチル (90mL)、及び、ア セトニトリル(22.4mL)を仕込み、窒素ガスを1 0分間吹き込んで溶存酸素を除去した後、封管した。混 合物を130℃に加熱し、2.0時間反応させた。混合 物を酢酸エチル (300mL) で希釈し、生成した不溶 固体をろ過した後、濾液をさらに酢酸エチル(200m L) で希釈した。濾液を希塩酸で2回、ブラインで1回*

[0118] 実施例4

た末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル) (60.0g)、ジメトキシメチルヒドロシラ ン (8.4mL、68.1mmol)、オルトぎ酸ジメ チル (2. 5mL、22. 9mmol)、及び、白金触 媒を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体の アルケニル基に対して、モル比で10-1当量とした。反※ *洗浄した。有機層をNa、SO、で乾燥し、揮発分を減 圧下留去し、両末端にハロゲンを有するポリ(アクリル 酸-n-ブチル)を85.9g得た(重合収率86 %)。重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレ ン換算)により5700、分子量分布は1.37であっ

【0116】次に、遠流管をつけた50mLの三口丸底 フラスコに、上記のようにして得られた末端にハロゲン を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(83.9 10 g)、製造例2で合成された4-ペンテン酸のカリウム 塩(7.74g、56.0mmol)、及びジメチルア セトアミド(80mL)を仕込み、窒素雰囲気下、70 ℃で6時間反応させた。混合物を酢酸エチル(200m L) で希釈し、水で3回、ブラインで1回洗浄した。有 機層をNa、SO、で乾燥し、揮発分を減圧下留去する ことにより重合体を単離した。重合体と等量の珪酸アル ミ(協和化学製:キョーワード700PEL)を添加し て100℃で2時間撹拌し、重合体中の微量不純物を除 去することにより、下式に示す末端にアルケニル基を有 20 するポリ (アクリル酸ブチル) を得た。オリゴマー1分 子当たりに導入されたアルケニル基は、 1H NMR分 析より、1.73個であった。

[0117]

【化14】

※広混合物を100℃で3時間加熱した。混合物の揮発分 200mLの耐圧ガラス反応容器に、実施例3で得られ 30 を減圧留去することにより、下式に示す、末端にシリル 基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を得た。オ リゴマ-1分子当たりに導入されたシリル基は、 ¹H NMR分析より、1.59個であった。

[0119]

【化15】

【0120】次に、末端にシリル基を有するポリ(アク リル酸プチル) に、ジブチルスズジメトキシド及び水を 加えてよく混合した。スズ触媒及び水の使用量は、それ ぞれ重合体に対して1重量部とした。このようにして得 られた組成物を型枠に流し込んで、減圧脱気し、50℃ で20時間加熱硬化させ、ゴム弾性を有するシート状硬 化物を得た。硬化物をトルエンに24時間浸漬し、前後 の重量変化からそのゲル分率を測定すると、93%であ 50 一銅(0.625g、15.6mmol)、アセトニト

った。シート状硬化物から2(1/3)号形ダンベル試 験片を打ち抜き、島津製オートグラフを用いて、引っ張 り試験を行った(測定条件:23℃、200mm/mi n)。破断強度は0.26MPa、破断伸びは75%で あった。

【0121】実施例5

還流管をつけた100mLの三□丸底フラスコに臭化第

35

リル (5.0 mL)、及び、ペンタメチルジエチレントリアミン (0.91 mL)を仕込み、窒素ガスで置換した。アクリル酸-n-ブチル (50 mL、44.7g、0.39 mol)、及び、ジエチル-2,5-ジブロモアジペート (1.57g、4.36 mmol)を添加し、70℃で7時間加熱撹拌した。混合物を酢酸エチルで希釈し、活性アルミナで処理した。揮発分を減圧下留去し、下式に示す両末端にハロゲンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を35.0g得た(重合収率87%)。重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により10700、分子量分布は1.15であった。

[0122]

【化16】

*

H₂C=CH(CH₂)₂

O

CH-CH₂

CH₂

CH₂-CH

CH₂

CH₂-CH

CO₂nBu

EtOCO

CO₂Et CO₂nBu

【0125】実施例6

200mLの耐圧ガラス反応容器に、実施例5で得られた末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(15.0g)、ジメトキシメチルヒドロシラン(1.8mL、14.5mmol)、オルトぎ酸ジメチル(0.26mL、2.42mmol)、及び、白金触媒を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対して、モル比で2×10¹当量とし※30

※た。反応混合物を100℃で4時間加熱した。混合物の 揮発分を減圧留去することにより、下式に示す、末端に シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を得 た。オリゴマ-1分子当たりに導入されたシリル基は、 'H NMR分析より、1.46個であった。 【0126】

* [0123]次に、 遠流管をつけた200mLの三口丸

底フラスコに、上記のようにして得られた末端にハロゲ ンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(35.0

g)、製造例2で合成された4-ペンテン酸のカリウム

塩(2.23g、16.1mmol)、及び、ジメチル

アセトアミド (35 m L) を仕込み、窒素雰囲気下、7 0℃で4 時間反応させた。混合物を酢酸エチルで希釈

し、2%塩酸、ブラインで洗浄した。有機層をNa、S

O. で乾燥し、揮発分を減圧下留去するととにより重合 体を単離した。重合体と等量の珪酸アルミ(協和化学

製:キョーワード700PEL)を添加して100℃で

4時間撹拌し、下式に示す末端にアルケニル基を有する

ポリ (アクリル酸ブチル)を得た。オリゴマー1分子当

たりに導入されたアルケニル基は、 ¹H NMR分析よ

り、1.82個であった。

【0124】 【化17】

【化18】

【0127】次に、末端にシリル基を有するポリ(アクリル酸ブチル)に、ジブチルスズジメトキシド及び水を加えてよく混合した。スズ触媒及び水の使用量は、それぞれ重合体に対して1重量部とした。とのようにして得られた組成物を型枠に流し込んで、減圧脱気し、50℃で20時間加熱硬化させ、ゴム弾性を有するシート状硬化物を得た。硬化物をトルエンに24時間浸漬し、前後の重量変化からそのゲル分率を測定すると、98%であった。シート状硬化物から2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、島津製オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(測定条件:23℃、200mm/min)。破断強度は0.35MPa、破断伸びは77%であった。

【0128】製造例3

アルケニル基を有するカルボン酸塩の製造3

200mL丸底フラスコにカリウム-tertーブトキシド(5.61g、50mmol)を仕込み、0℃でメタノール(50mL)をゆっくり滴下した。撹拌しながら0℃でこの溶液にメタクリル酸(4.4mL、52.0mmol)をゆっくり滴下することにより白色結晶が析出した。室温まで反応溶液を昇温し、析出した白色結晶を濾別し、室温で減圧乾燥することにより下式に示すメタクリル酸のカリウム塩を得た(3.31g、収率53%)。

 $CH_{\bullet} = C (CH_{\bullet}) - CO_{\bullet} - K^{\bullet}$

【0129】実施例7

実施例3で得られた末端にハロゲンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(259mg)、製造例3で合成されたメタクリル酸のカリウム塩(14.9mg、0.

50 12mmo1)、及び、ジメチルアセトアミド(2.5

37

mL)を仕込み、室温で61時間反応させた。メタクリル酸のカリウム塩を17.3mg追加し、同温でさらに22時間反応させた。混合物を酢酸エチルで希釈し、水で洗浄した。有機層の揮発分を減圧留去することにより、下式に示す、末端にアルケニル基を有するポリ(ア*

* クリル酸-n - ブチル)を得た。オリゴマ-1 分子当たりに導入されたアルケニル基は、 1H NMR分析より、1.66 個であった。

[0130]

【化19】

[0131]

【発明の効果】本発明によれば、これまで製造するのが 困難であった、主鎖末端にアルケニル基を高い比率で有 するビニル系重合体を簡便に得ることができる。また、 このビニル系重合体から、主鎖末端に架橋性シリル基を※

10% 有するビニル系重合体を容易に得ることができる。本発明のビニル系重合体は、これらの架橋性官能基が確実に主鎖末端に導入されているので、硬化特性の優れた硬化物を得ることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成10年11月17日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

*

 $-CH_2 - C(R^1)(R^2) - O - R^3 - C(R^4) = CH_2(1)$

★【補正内容】

基を、少なくとも1つの主鎖末端に有することを特徴と するビニル系重合体。 ▲

(式中、R¹ 及びR² は、同一又は異なって、水素原子 又は1価の有機基を表す。R² は、1個以上のエーテル 結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1~2 0の2価の有機基を表す。R² は、水素、炭素数1~1 0のアルキル基、炭素数6~10のアリール基又は炭素 数7~10のアラルキル基を表す。)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項13

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項13】 ビニル系モノマーを重合して、下記一般式(5)で表される基を少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体を製造し、次いで、前記重合体の末端ハロゲンを、下記一般式(6)で表されるアルケニル基含有オキシアニオンで置換することを特徴とする、請求項1~11のいずれか1項に記載の重合体の製造方法。

$$-CH_2 - C(R^2)(R^2)(X)$$
 (5)

(式中、R¹ 及びR² は、同一又は異なって、ビニル系 モノマーのビニル基に結合した基に由来する水素原子又 は1価の有機基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を 表す。)

$$M^{\bullet} O^{-} - R^{3} - C (R^{\bullet}) = C H_{2}$$
 (6)

(式中、R'は、1個以上のエーテル結合又はエステル 結合を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の有機基 を表す。R'は、水素、炭素数1~10のアルキル基、 炭素数6~10のアリール基又は炭素数7~10のアラルキル基を表す。M・は、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。)

【請求項1】 下記一般式(1)で表されるアルケニル

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項20

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項20】 ビニル系モノマーを重合して、下記一般式(5)で表される基を少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体を製造し、前記重合体の末端ハロゲンを、下記一般式(6)で表されるアルケニル基含有オキシアニオンで置換して、アルケニル基を少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体を得、次いで、前記アルケニル基に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させることを特徴とする、請求項12記載の架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体の製造方法。

$$-CH_{2} - C(R^{1})(R^{2})(X^{2})$$
 (5)

(式中、R¹ 及びR² は、同一又は異なって、ビニル系 モノマーのビニル基に結合した基に由来する水素原子又 は1価の有機基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を 表す。)

$$M' O^{-} - R^{3} - C(R^{4}) = CH_{2}$$
 (6)

(式中、R³ は、1個以上のエーテル結合又はエステル 結合を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の有機基 を表す。R⁴ は、水素、炭素数1~10のアルキル基、 炭素数6~10のアリール基又は炭素数7~10のアラ *アンモニウムイオンを表す。) ルキル基を表す。M・は、アルカリ金属イオン又は4級*

フロントページの続き

 (51)Int.Cl.*
 識別記号
 FI

 C 0 8 F
 20/10
 C 0 8 F
 20/10

 C 0 8 L
 57/00
 C 0 8 L
 57/00

 83/06
 83/06

(72)発明者 日下部 正人

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘 淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所 内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-080250

(43)Date of publication of application: 26.03.1999

(51)Int.CI.

8/00 CO8F **C08F**

CO8F 12/08 CO8F 20/10

CO8L 57/00 CO8L 83/06

(21)Application number: 10-107779

(71)Applicant: KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

17.04.1998

(72)Inventor: KITANO KENICHI

NAKAGAWA YOSHIKI KUSAKABE MASATO

(30)Priority

Priority number: 09102136

Priority date: 18.04.1997

Priority country: JP

(54) POLYMER, MANUFACTURE THEREOF AND CURABLE COMPOSITION THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To achieve excellent curing -CH, -C (R1)(R1) -O-R1 -C (R1) = CHE

characteristics of a polymer by incorporating an alkenyl group into at least one end of the mainchain of the

polymer.

SOLUTION: A vinyl polymer contains an alkenyl group represented by Formula (wherein R1 and R2 are each H or a monovalent organic group; R3 is a divalent 1-20C aryl optionally containing one or more ether or ester bonds; and R4 is H, 1-10C alkyl, 6-10C aryl or 7-10 aralkyl) at least one end of its main chain. The vinyl polymer is obtained by polymerizing vinyl monomers to prepare a vinyl polymer having a group represented by Formula II (wherein X is Cl, Br or I) at least one end of its main chain, followed by substitution of the halogen atom at the end for an alkenyl-containing oxyanion represented by Formula III (wherein M+ is an alkali metal ion or a quaternary ammonium ion). A curable

composition is obtained by mixing the vinyl polymer and

 $-CH_{\mathbb{R}} - C(R^{\perp})(R^{\perp})(X)$

П

MA WC CRA) = CH.

m

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

a hydroxy-containing compound.

27.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The vinyl system polymer characterized by having the alkenyl radical expressed with the following general formula (1) at at least one principal chain end.

-CH2 -C(R1)(R2)-O-R3 -C(R4)=CH2(1)

the inside of a formula, R1, and R2 are the same — or it differs and a univalent organic radical is expressed. R3 The divalent organic radical of the carbon numbers 1-20 which may include one or more ether linkage or ester bonds is expressed. R4 Hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-10, the aryl group of carbon numbers 6-10, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-10 is expressed.

[Claim 2] It sets to a general formula (1) and is R3. Polymer according to claim 1 which is the divalent organic radical expressed with the following general formula (2).

-C6 H4 -(CH2)n - (2)

(C six H4 expresses a phenylene group among a formula.) n expresses the integer of 0-14. [Claim 3] It sets to a general formula (1) and is R3. Polymer according to claim 1 which is the divalent organic radical expressed with the following general formula (3). -C(O)-R5-(3)

(R5 expresses among a formula the divalent organic radical of the carbon numbers 1-19 which may include direct coupling, one or more ether linkage, or an ester bond.)

[Claim 4] It sets to a general formula (3) and is R5. Polymer according to claim 3 which is direct coupling or the divalent organic radical expressed with the following general formula (4). -(CH2)n - (4)

(n expresses the integer of 1-19 among a formula.)

[Claim 5] A principal chain is a polymer according to claim 1, 2, 3, or 4 which is the thing an acrylic-acid (meta) system monomer comes to carry out a polymerization.

[Claim 6] (Meta) An acrylic-acid system monomer is a polymer according to claim 5 which is an acrylic ester monomer.

[Claim 7] (Meta) An acrylic-acid system monomer is a polymer according to claim 5 which is a methacrylic ester monomer.

[Claim 8] An acrylic ester monomer is a polymer according to claim 6 which is butyl acrylate.

[Claim 9] A principal chain is a polymer according to claim 1, 2, 3, or 4 which is the thing a styrene system monomer comes to carry out a polymerization.

[Claim 10] A polymer given in any 1 term of claims 1-9 whose ratios (Mw/Mn) of the weight average molecular weight (Mw) measured with gel permeation chromatography and number average molecular weight (Mn) are 1.8 or less values.

[Claim 11] Number average molecular weight is a polymer given in any 1 term of claims 1-10 in the range of 500-100000.

[Claim 12] The vinyl system polymer which is characterized by making the polymer of a publication come to add the hydrosilane compound which has a cross-linking silyl radical to any 1 term of claims 1-11 and which has a cross-linking silyl radical at at least one principal chain end.

[Claim 13] The manufacture approach of a polymer given in any 1 term of claims 1-11 which

carries out the polymerization of the vinyl system monomer, manufactures the vinyl system polymer which has the radical expressed with the following general formula (5) at at least one principal chain end, and is characterized by subsequently permuting the end halogen of said polymer by the alkenyl radical content oxy-anion expressed with the following general formula (6).

-CH2 -C(R1)(R2)(X) (5)

(R1 and R2 express among a formula the same or the univalent organic radical originating in the radical which it differed and was combined with the vinyl group of a vinyl system monomer.) X expresses chlorine, a bromine, or iodine.

M+O--R3-C(R4)=CH2(6)

(R3 expresses among a formula the divalent organic radical of the carbon numbers 1–20 which may include one or more ether linkage or ester bonds.) R4 Hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1–10, the aryl group of carbon numbers 6–10, or the aralkyl radical of carbon numbers 7–10 is expressed. M+ Alkali-metal ion or the 4th class ammonium ion is expressed.

[Claim 14] It sets to a general formula (6) and an alkenyl radical content oxy-anion is R3. The manufacture approach according to claim 13 which is what is the divalent organic radical expressed with the following general formula (3).

-C(O)-R5 - (3)

(R5 expresses among a formula the divalent organic radical of the carbon numbers 1-19 which may include direct coupling, one or more ether linkage, or an ester bond.)

[Claim 15] M+ The manufacture approach according to claim 13 or 14 which is sodium ion or potassium ion.

[Claim 16] The manufacture approach according to claim 13, 14, or 15 which carries out the polymerization of the vinyl system monomer, using a transition metal complex as a catalyst, using an organic halogenide or a halogenation sulfonyl compound as an initiator.

[Claim 17] A transition metal complex is the manufacture approach according to claim 16 which is the complex of the metal chosen from the group which consists of copper, nickel, a ruthenium, and iron.

[Claim 18] A transition metal complex is the manufacture approach according to claim 17 which is a copper complex.

[Claim 19] The manufacture approach according to claim 13, 14, or 15 which carries out the polymerization of the vinyl system monomer using a chain transfer agent.

[Claim 20] Carry out the polymerization of the vinyl system monomer, and the vinyl system polymer which has the radical expressed with the following general formula (5) at at least one principal chain end is manufactured. The end halogen of said polymer is permuted by the alkenyl radical content oxy-anion expressed with the following general formula (6), and the vinyl system polymer which has an alkenyl radical at at least one principal chain end is obtained. Subsequently The manufacture approach of a vinyl system polymer characterized by making the hydrosilane compound which has a cross-linking silyl radical add to said alkenyl radical of having a cross-linking silyl radical according to claim 12 at the principal chain end.

-CH2 -C(R1)(R2)(X) (5)

(R1 and R2 express among a formula the same or the univalent organic radical originating in the radical which it differed and was combined with the vinyl group of a vinyl system monomer.) X expresses chlorine, a bromine, or iodine.

M+O--R3-C(R4)=CH2(6)

(R3 expresses among a formula the divalent organic radical of the carbon numbers 1–20 which may include one or more ether linkage or ester bonds.) R4 Hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1–10, the aryl group of carbon numbers 6–10, or the aralkyl radical of carbon numbers 7–10 is expressed. M+ Alkali-metal ion or the 4th class ammonium ion is expressed.

[Claim 21] (A) The vinyl system polymer which has an alkenyl radical given in any 1 term of claims 1-11 at the principal chain end, and the hardenability constituent characterized by containing (B) hydrosilyl radical content compound.

[Claim 22] (A) The mole ratio of the alkenyl radical contained for a component and the hydrosilyl radical contained for the (B) component is a hardenability constituent according to claim 21 in

the range of 0.2-5.

[Claim 23] Furthermore, the hardenability constituent containing a hydrosilylation catalyst according to claim 21 or 22.

[Claim 24] The hardenability constituent characterized by using as a principal component the vinyl system polymer which has a cross-linking silyl radical according to claim 12 at the principal

[Claim 25] The hardenability constituent according to claim 24 which contains a curing catalyst 0.01 to 5% of the weight to a polymer according to claim 12.

[Translation done.]

• NOTICES •

JPO and MCIPI are not responsible for any desages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original

precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Good] (Field of the Invertion) This invention relates to the manufacture approach of a vinyl system polymer and this polymer of having an alkenyl radical or a cross-linking silyl radical at at least one principal chain end, and the hardenability constituent using this polymer.

one principal chain end, and the hardensolity constituent using this polymer.

(0002)

[Description of the Prior Art] The polymer which has an alkenyl radical as a cross-finking functional group at the principal chain and constructs a bridge using a hydrosityl radical content compound etc. as a curing agent, or by using the photoreaction, and giving the hardened material which was [andurance / thermal resistance,] excellent is known. As a principal chain frame of a polymer which has such an alkenyl radical at the principal chain and, polyester system polymer, polysisobutylene, polybutadiene, polysisoprene, polybidrogeness, or those hydrogenation objects, such as polyethylene oxide, polybutylene terephthalate, such as a polyether system polymer, polysisoprene, polybidrogeness, or those hydrogenation objects, such as polyethylene oxide, polybutylene terephthalate, and the poly caprolactone, etc. are illustrated. These are used for various applications based on the principal chain frame and the bridge formation format.

[0003] Although these polymers are obtained by ionic polymerization and condensation polymerization, most things which have a cross-linking functional group at the principal chain end with the viryl system polymer obtained by the radical polymerization are not put in practical use. Also in the viryl system polymer, the acrylic polymer which the acrylic (meta) polymer has properties acquired neither in the above-mentioned polyether system polymer nor a polyester system polymer, such as high weatherability and transparency, for example, has an alkenyl radical not in a principal chain end but in a side chain (meta) is used for the costing of high weatherability etc.

radical not in a principal chain end but in a side chain (meta) is used to the cooling of high weatherability etc.

[0004] With the vinyl system polymer which has an alkenyl radical at the principal chain end, the hardened material which was excellent in hardened material nature can be obtained to the vinyl system polymer which has such an alkenyl radical in a side chain. Therefore, although the simple manufacture approach has been examined by the researcher of the former many, it is not easy to manufacture them industrially. Although the approach of changing the halogen radical of a polymer end and introducing a hydroxyl group is indicated in the JP.4–132706.A official report, when making the polymer which has a hydroxyl group at the principal chain end construct a bridge, in order to have to use the isocyanate compound which has a problem in toxicity or stability in many cases, as a cross-linking end group, an alkenyl radical and the cross-linking silyl radical are more desirable.

[0005] The approach of compounding the vinyl system polymer which has an alkenyl radical in

radical are more desirable. [0005] The approach of compounding the vinyl system polymer which has an alkenyl radical in both ends in a JP_1-247403.A official report, using alkenyl radical content disulfide as a chain transfer agent is indicated. Moreover, the approach of compounding the vinyl system polymer which has a hydroxyl group in both ends using the disulfide which has a hydroxyl group as a chain transfer agent as well as a JP_5-211922.A official report, and compounding further the vinyl system polymer which has an alkenyl radical in both ends using the reactivity of a hydroxyl group is indicated. However, by these approaches, in order to introduce an alkenyl radical into

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_qije

2005/11/17

JP 11-080250.A [DETAILED DESCRIPTION]

3/22 ページ

ention is explained in full detail. [0012]

[0012] [Embodiment of the Invention] The vinyl system polymer which has the alkenyl radical of this invention at the principal chain end is a vinyl system polymer which has the alkenyl radical expressed with the above-mentioned general formula (1) at at least one principal chain end. It sets to the above-mentioned general formula (1) at at least one principal chain end. It organic radical expressed with -C(O)-R5-, it is the vinyl system polymer which has the alkenyl radical expressed with the above-mentioned general formula (1) at the least one principal chain end, the above-mentioned general formula (1) — or (1) — setting — R1 And R2 the same — o it differs and a univalent organic radical is expressed. It will not be limited especially if it is a univalent organic organizing in the radical combined with the vinyl group of the vinyl system monomer used for manufacture of the principal chain of a polymer as the above-mentioned univalent organic radical.

univalent organic radical originating in the radical combined with the viryl group of the viryl system monomer used for manufacture of the principal chain of a polymer as the above-mentioned univalent organic radical. (0013) it sets to the above-mentioned general formula (1), and is R3. The divalent organic radical of the carbon numbers 1–20 which may include one or more ether linkage or ester bonds is expressed. As an example, it is -(CH2) n. - (n) the integer of 1–20 is expressed. -CHCH32-, -CCH2 (CH3)2-, -CCH2) (CH2)2-, -CCH2)3-, -CCH2 (CH3)2-, -CCH2)3-, -CHCH3)3-, -CCH2 (CH3)2-, -CCH2)3-, -CCH2, -CCH3)2-, -CCH2, -CCH2

[0015] As a desirable thing, it is a general formula among these (2).

-68 H4 -(CH2) n - (2)

It comes out and the divalent organic radical expressed is mentioned. The inside of a formula, and C six H4 A phenylene group is expressed, n expresses the integer of 0-14.

[0016] Moreover, the above R3 General formula (3):

-C(O)-R5 - (3)

-C(O)-R5 - (3) It may come out and you may be the divalent organic radical expressed. At this time, the abovementioned general formuta (1) can express the abovementioned general formuta (1). The inside of a formuta, and R5 The divalent organic radical of the carbon numbers 1-19 which may include direct coupling, one or more either linkage, or an ester bond is expressed. As an example of this divalent organic radical, it is R3. What was already illustrated can be mentioned. Above R5 A desirable thing is direct coupling or a general formuta (4);

-(CH2) in - (4)

It comes out and is the divalent organic radical expressed, n expresses the integer of 1-19

both ends certainly, a chain transfer agent must be used in large quantities, and there is a production process top problem. Moreover, since the usual radical polymerization is used by these approaches, the molecular weight of the polymer obtained and control of molecular weight distribution (ratio of weight average molecular weight) are difficult. [0006]

[UUUS]
[Problem(s) to be Solved by the Invention] The vinyl system polymer with which this invention was introduced into at least one principal chain end by the ratio with a high alkenyl radical in view of the above-mentioned present condition. Are manufactured by making the hydrosilane compound which has a cross-linking silyl radical add to this polymer. It sims at offering the manufacture approach of the vinyl system polymers which have a cross-linking silyl radical, and these polymers, and the hardenability constituent using these polymers at at least one principal chain and [0007]

[0007]
[Means for Solving the Problem] That is, this invention is a viryl system polymer which has the alternyl radical expressed with the following general formula (1) at at least one principal chain end. Especially, it is R3. When it is the divalent organic radical expressed with -C(O)-R5-, it is the viryl system polymer which has the alternyl radical expressed with the following general formula (1) at at least one principal chain end: -CH2 -C(R1 /R2) -O-R3 -C(R4) =CH2 (1)
-CH2 -C(R1) (R2)-OC(O)-R5-C(R4) =CH2 (1)

- CHZ-C(R1) (R2)-OC(O)-R2-C(R4) = CHZ (17) the inside of a formula, and R1 And R2 the same — or it differs and a univalent organic radical is expressed. R3 The divalent organic radical of the carbon numbers 1-20 which may include one or more other linkage or ester bonds is expressed. R4 Hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-10, the anyl group of carbon numbers 8-10, or the analkyl radical of carbon numbers 7-10 is expressed. R5 The divalent organic radical of the carbon numbers 1-19 which may include direct coupling, one or more other linkage, or an ester bond is expressed.

coupling, one or more ether linkage, or an ester bond is expressed.

[0008] This invention is also the vinyl system polymer which has a cross-linking silyl radical at at least one principal chain end which makes it come again to add the hydrosilane compound which has a cross-linking silyl radical to the abover-mentioned polymer.

[0009] Further, this invention carries out the polymerization of the vinyl system monomer, and manufactures the vinyl system polymer which has the radical expressed with the following general formula (5) at at least one principal chain end. Subsequently The end halogen of this polymer [whether it is expressed with the following general formula (6) and] Or R3 When it is the divalent organic radical expressed with ~C(O)~R5-, it is also the manufacture approach of a polymer expressed with the following general formula (6) of having the above-mentioned alkenyl radical permuted by the alkenyl radical content oxy-anion at the principal chain end.

~CH2 ~C(R1 XR2 XX) (5)

The inside of a formula, and R1 And R2 It is the same as the above. X expresses chlorine, a bromine, or iodine.

bromine, or iodine. M+ O− -R3 -C(R4)=CH2 (6)

M+ O- R3 - C(R4) = CH2 (6)
M+O-C(0)-R5-C(R4) = CH2 (6')
The inside of a formula, R3, and R4 And R5 it is the same as the above. M+ Alkali-metal ion or the 4th class ammonium ion is expressed.
[0010] This invention is also the manufacture approach of a vinyl system polymer to which manufacture the vinyl system polymer which has an alkenyl radical at the principal chain end by the above-mentioned manufacture approach further again, and the hydrosilane compound which has a cross-linking silyl radical is made to add subsequently to the above-mentioned alkenyl has a cross-linking silyl radical is made to add subsequently to the above-mentioned alkenyl radical of having the above-mentioned cross-linking silyl radical at the principal chain end. [0011] This invention is also the hardenability constituent which contains the vinyl system polymer which has the (A) above-mentioned alkenyl radical at the principal chain end, and (B) hydrosityl radical content compound further again. This invention is also the hardenability constituent which uses as a principal component the vinyl system polymer which has the above mentioned cross-linking silyl radical at the principal chain end further again. Hereafter, this

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_qije

2005/11/17

JP.11-080250,A [DETAILED DESCRIPTION]

4/22 ページ

mentioned from a reactant viewpoint at the time of using the polymer of this invention as

mentioned from a reactant viewpoint at the time of using the polymer of this invention as hardenability resim.

[0018] It is not limited especially as a vinyl system monomer used for manufacture of the principal chain of the vinyl system polymer of this invention, but various kinds of things can be used. If it illustrates, an acrylic acid (meta), a methyl acrylate (meta), An ethyl acrylate, acrylic-acid (meta)—mpropyl, acrylic-acid (meta) isopropyl, (Meta) Acrylic-acid—butyl, isobutyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid—chatyl, isobutyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid (meta) proposed (meta) proposed (meta) proposed (meta) proposed (meta)—repetyl, (Meta) Acrylic-acid (meta)—chylic-acid (meta)—chylic-acid (meta)—cotyl, (Meta) Acrylic-acid (meta)—cotyl, (Meta) Acrylic-acid (meta)—chylic-acid (meta butylmaleimide, Hexyl maleimide, octyl maleimide, dodecyl maleimide, stearyl maleimide, Maleimide system monomers, such as phenyl maleimide and cyclohexyl maleimide; Acrylonitrile, buty/inaleimide, Hexyl maleimide, octyl maleimide, dodecyl maleimide, stearyl maleimide, Maleimide system monomers, such as phenyl maleimide and cyclohexyl maleimide. Acrylonitrile, Mitrile group content vinyl system monomers, such as a methacrylonitrile; Acrylonitrile, Amide group content vinyl system monomers, such as methacrylonitrile; Acrylonitrile, Amide group content vinyl system monomers, such as methacrylonitrile; Acrylonitrile, Amide group content vinyl system monomers, such as methacrylonitrile; Acrylonitrile, Amide group content vinyl system monomers, such as myle ster, ethylene, such as propionic-recid vinyl, vinyl pivalate, benzoic-recid vinyl, and cinnamic acid vinyl, and a propylene, and an isoprene; a vinyl chloride, a livyl acrylone, and an isoprene; a vinyl chloride, a livyl alcohol, etc. are mentioned. These may be used independently, and even if it carries out copolymerization of the plurality, they are not cared about. Especially, the styrene system monomer from physical properties etc. and (meta) acrylic-acid system monomer of a product are desirable. More preferably, it is an acrylic ester monomer and a methacrylic ester monomer, and is butyl acrylate still more preferably. [1019] As for the vinyl system polymer which has the alkenyl radical of this invention at the principal chain end, it is desirable that the ratio (Mw/Mh) of molecular weight distribution (Mw), i.e. the weight average molecular weight (Mh) is 1.8 or less salue. More preferably, it is 1.6 or less and is 1.3 or less still more preferably, it is not less and is 1.3 or less still more preferably, it is not less and is 1.3 or less still more average molecular weight (Mh) is 1.8 or less value. More preferably, it is 1.6 or less and is 1.3 or less still more average molecular weight etc. can be calculated by polystyrene conversion. [0020] Although especially a limit does not have the number average molecular weight etc. can be calculated by polystyrene conversion. [0020] Although especially a limit does not have the number ave

radical at the principal chain end.
[0022] If it is not limited especially as a hydrosilane compound which has the above-mentic

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje

cross-linking silyl radical but a typical thing is shown, the compound expressed with a general formula (10) will be illustrated. H-(Si(R13)2-b (Y)b O]m - Si(R14)3-a (Y)a (10)

H-ISRR13/2-b (Y)b O]m - SiR14/3-a (Y)a (10)
R13 and R14 express among [type the same, or the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, the aralkyl radical of carbon numbers 7-20 or the Tori ORGANO siloxy radical shown by 3 (R) SiO- (R' is the univalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, and three R' may be the same and may differ. by differing. When R13 or two or more R14 exists, they may be the same and may differ. When Y expresses a hydroxyl group or a hydrokysis nature machine and two or more pieces exist, they may be the same and may differ, a expresses 0, 1, or 2, m expresses 6-10-19. However, it shall satisfy that it is a exposible to the same and are considered associable as a better of the same and are considered associable as a better of the same and two or more pieces exist, they may be the same and may differ, a expresses 0, 1, or 2, m expresses the integer of 0-19. However, it shall satisfy the consideration of the same and two or more pieces exist.

0, 1, 2 or 3. b expresses 0, 1, or 2. m expresses the integer of 0-19. However, it shall satisfy that it is a+mb)-1. I [0023] it is not limited especially as a hydrolysis nature machine shown by Above Y, but a well-known thing can be used conventionally, and, specifically, hydrogen, a halogen, an alkoxy group, an acytoxy radical, a KETOKISHI mate radical, the amino group, an anide group, an acid-amide radical, an amino oxy-radical, a sufflyingly group, an alteryloxy radical, etc. are mentioned. The point of hydrolysis nature being mild and being easy to deal with it especially to an alkoxy group is desirable. The hydrolysis nature machine and/or hydroxyl group which are Above Y are combinable with one silicon atom in the 1-3 range. Moreover, total of a+mb, i.e. a hydrolysis nature machine end/or a hydroxyl group has the desirable range of 1-5. When a hydrolysis nature machine combines with one silicon atoms [two or more], even if they are the same, they may differ. The number of the silicon atoms which constitute the above-mentioned hydroxilane compound one, and although they may be two or more pieces, in the case of the silicon atom connected by siloxane association, there may be to about 20 pieces. A cross-linking sily radical can point out the silyl radical which the above-mentioned radical Y combined among this specification, and -51-0-51-bridge formation can be formed with a hydroxyl group or the hydroxyl group which the hydrolysis nature machine hydrohyzed and produced. [0024] The Tori organosityl group shown [as an example of R13 and R14 in the above-mentioned general formation (10)] by 3 S10- whose arably radicals R[is used as a cyclosikyl radicals phenyl group. /, such as anyl group; benzyl,], such as alkyl group; cyclohexyl radicals, such as a methyl group and an ethyl group; benzyl,], such as alkyl group; cyclohexyl radicals, such as a methyl group and an ethyl group; benzyl,], such as alkyl group; cyclohexyl radicals, such as a methyl group and an ethyl group; is a methyl group and an ethyl g ale is mentioned.

example is mentioned. [0025] As an example of a hydrosilane compound expressed with the above-mentioned general [0025] As an example of a hydrosilane compound expressed with the above-mentioned general formula (10) HSiCl3, HSiCO13, HSICO

it is mentioned.

[0028] the inside of the hydrosilane compound of the above-mentioned general formula (10) —
especially — general formula:H-Si(R14) 3-a the hydrosilane compound expressed with (Y) a

(R14, Y, and a are the same as the above among a formula) — acquisition — it is desirable from
an easy point. The vinyl system polymer which has the above-mentioned hydrolysis nature sityl
radical at the principal chain end can be manufactured by the approach of explaining in full detail

behind. [0027] The polymer which has the alkenyl radical of this invention at the principal chain end can LUZZIJ The polymer which has the alkeryl radical of this invention at the principal chain end can be obtained by the following manufacture approaches. That is, the polymerization of the vinyl system monomer is carried out, the vinyl system polymer which has the radical expressed with the above-mentioned general formula (5) at at least one principal chain end is manufactured, and the polymer of this invention is obtained by subsequently permuting the end halogen of this polymer by the alkenyl radical content oxy-anion expressed with the above-mentioned general formula (6).

[0028] it is not limited especially as a vinyl system monomer used in the above-mentioned manufacture approach, but what was already illustrated is used.
[0029] The vinyl system polymer which has the radical expressed with the above-mentioned

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje

2005/11/17

JP,11-080250,A [DETAILED DESCRIPTION]

7/22 ページ

[0036] (Formula 1)

[0037] (In each above-mentioned formula, X expresses chlorine, a bromine, or iodine.) n expresses the integer of 0-20;XCH2 C(O) O(CH2) n O(CH2) m CH=CH2. H3 CC(H) (X) C(O) O(CH2) n CH=CH2. H3 CPL2 (H3 C) 2 C(X) C(O) O(CH2) n O(CH2) m CH=CH2, CH3 CH2 (CH) (X) C(O) O(CH2) n O(CH2) n O(CH2) m CH=CH2. [0038] (Formula 2)

CO²(CH²)"-O--(CH²)":CH=CH²

[0039] (In each above-mentioned formula, X expresses chlorine, a bromine, or iodine.) n expresses the integer of 1-20. m expresses the integer of 0-20.; [o, m, and p-XcH2-C6 H4-(CH2) n-CHE-CH2.] n, m, and p-XcH2-C6 H4-(CH2) n-CH2-CH2.] n, m, and p-XcH2-C6 H4-(CH2) n-CH2-CH2.] n, m, and p-XcH2-C6 H4-(CH2) n-CH2.] m CHE-CH2. (in each above-mentioned formula, X expresses chlorine, a bromine, or iodine.) n expresses the integer of 1-20. m expresses the integer of 0-20.; [0040] n, m, and p-XcH2-C6 H4-C-(CH2) n-CH=CH2. n, m, p-CH3 C(H) (X)-C6 H4-C-(CH2) n-CH=CH2. n, m, p-CH3 C(H) (X)-C6 H4-C-(CH2) n-CH=CH2.] n, m, and p-XcH2-C6 H4-C-(CH2) n-CH=CH2.] n, m, and p-CH3 C(H) (X)-C6 H4-C-(CH2) n-CH=CH2.] n, expresses the integer of 1-20. m expresses the integer of 0-20. etc. — it is mentioned. [0041] As an organic halogenide which has the above-mentioned alkenyl radical, the compound shown by the general formula (9) is also mentioned farther.

H2 C=C(R)-R11-C(R3 (X)-R12-R9 (9) (R. R8. R9. and R11 and X are the same as the above-mentioned alkenyl radical, the compound shown by the general formula (9) is also mentioned farther.

H2 C=C(R)-R11-C(R3 (X)-R12-R9 (9) (R. R8. R9. and R11 and X are the same as the above-mentioned alkenyl radical, the compound shown by the general formula (9) is also mentioned formula. Since when R11 is not direct coupling. Since when R11 is not direct coupling. Since when R11 is n

(DV3) if the compound of the above—mentioned general formula (9) is illustrated concretely, CH2 =CHCH2 X, CH2 =C(CH3) CH2 X and CH2 =CHC(H) (X) CH3, CH2 =C(CH3) C(H) (X) CH3 and CH2 = — CHC (X) (CH3) — two — CH2 =CHC (H) and (X) C two H5 and CH2 =CHC(H) (X) CH (CH3). CH2 =CHC (H) and (X) C two H5 and CH2 =CHC(H) (X) CH (CH3). CH2 =CHC (H) and (X) C is in H5 and CH2 = CHC(H) (X) CH2 CH2 (CH2) and CH2 =CHC(H2) (X) CH2 CH2 (CH2) and CH2 =CHC(H2) and CH2 = CH2

general formula (5) at the principal chain and The polymerization using a halogen system chain transfer agent, and the living radical polymerization studied energetically recently for example, Matyjaszewski et al. and a journal OBU chemical society (J. Am.Chem.Soc.) — 1995, 117 volumes, 5614 pages; Macro leakage-at-bulb KYURUZU (Macromolecules), 1995, 28 volumes, 7901 pages; 28 volumes and 1721 pages will be obtained by using reference etc. in 272 volumes, 866 pages or Sawamoto et al., macro leakage-at-bulb KYURUZU, and 1995 in Science (Science) and 1996, Since it is easy to control the structure of a reaction and a product expecially, the latter living radical polymerization is desirable. The manufacture approach of a vinyl system polymer of having the end structure expressed with the above-mentioned general formula (5) where the living radical polymerization method was used for below is explained in full detail. (0030) The above-mentioned fiving radical polymerization is characterized by carrying out the polymerization of the vinyl system monomer, using a transition metal complex as a catalyst, using as an initiator an organic halogenide (for example, the exter compound which has a halogen in an alpha position and the compound which has a halogen in the benzylic position), or a halogenation sufforyl compound. If this polymerization method is used, it will become controllable (the difficult molecular weight of a vinyl system polymer, and molecular weight distribution) by the conventional radical polymerization (molecular weight distribution: 1.1-1.8). (0031) Since the carbon which the halogen has combined has combined with the carbonyl group, the phenyl group, or the suffonyl radical, carbon-halogen association is activated easily and the above-mentioned organic halogenide or a halogenstion suffonyl compound may function as an initiator, if these compounds are illustrated concretely — C8 H5-CH2 X C8 H5-CH) (NO CH3, and C6 H5-C (X) (CH3) — two (C six H5 expresses a phenyl group among a formula) X axpresses chlo

numbers 7-20 among a formula.) X expresses chlorine, a bromine, or iodine, etc. — it is mentioned.

[0032] The organic halogenide or halogenation sulfornyl compound which has functional groups other than the functional group which starts a polymerization as an initiator of the abovementioned living radical polymerization can also be used. In such a case, the vinyl system polymer which has the structure expressed with one principal chain end to the principal chain end of another side by the above-mentioned general formula (5) in a functional group is manufactured. As such a functional group, an alkenyl radical, a cross-linking silyl radical, hydroxyl, an epoxy group, the amino group, an amide group, etc. are mentioned.

[0033] What has the structure which it is not limited especially as an organic halogenide which has the above-mentioned alkenyl radical, for example, is shown in a general formula (8) is illustrated.

R8 R9 C(X)-R10-R11-C(R)=CH2 (8)

no no UNA_TRIPHIPURY_UNITED

(R expresses hydrogen or a methyl group among a formula.) R8 And R9 the same — or —

differing — hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers

6-20, or the arakyl radical of carbon numbers 7-20 — expressing — R8 R9 in the other end,

you may connect mutually. R10 expresses —C(O) O — (ester group).—C(O)—(keto radical) or o-,

m., and p-phenylene group. R11 expresses the organic radical of the bivalence of the carbon

numbers 1-20 which may include direct coupling or one or more ether linkage. X expresses

chlorine, a bromine or incline. chlorine, a bromine, or iodine.
[0034] The above-mentioned substituent R8 And R9 As an example, hydrogen, a methyl group.

an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, a pentyl radical, a hexyl group, etc. are mentioned. R8 R9 It may connect in the other end and the annular frame may be formed. [0035] As an example of an organic halogenide of having the alkenyl radical shown by the above mentioned general formula (8) XCH2 C(O) O(CH2) n CH=CH2 and H3 CC(H) (X) C(O) O(CH2) n CH=CH2. (H3 C) 2 C(X) C(O) O(CH2) n CH=CH2. CH3 CH2 C(H) (X) C(O) O(CH2) n CH=CH2.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje

2005/11/17

JP,11-080250,A [DETAILED DESCRIPTION]

and CH2 =CH(CH2)3 C(H) (X)-C six H5 (in each above-mentioned formula, X expresses chlorine, and CH2 =CH(CH2)3 C(H) (X)-C six H5 (in each above-mentioned formula, X expresses chlorine, a bromine, or iodine.) R expresses the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-20, etc. — it can mention. [0044] If the example of a halogenation sulfonyl compound of having the above-mentioned alkenyl radical is given o-, m-, p-CH2 =CH-(CH2) n-C6 H4-S02 X, o-, m-, p-CH2 =CH-(CH2) n-O-C6 H4-S02 X (in each above-mentioned formula, X expresses chlorine, a bromine, or iodine.), n expresses the integer of 0-20, etc. — it is [0045] When a polymerization is performed using the initiator which has the above-mentioned alkenyl radical, since the alkenyl radical of an initiator may react with a polymerization growth end during a polymerization reaction, cautions are required for polymerization conditions, such as reaction temperature and reaction time.

reaction temperature and reaction time.

rescuon temperature and reaction time.

[0046] What has the structure which it is not limited especially as an organic halogenide which has the above-mentioned cross-linking silyl radical, for example, is shown in a general formula (12) is illustrated.

(12) is industried. RRI = (H)(R)CH2 - [Si(R13)2-b (Y)b 0]m - Si(R14)3-a (Y)a (12) (R. RB, R9, and R10, R11, R13, R14, X, a, b and m are the same as the sbove among a formula.) [0047] If the compound of the above-mentioned general formula (12) is illustrated concretely, XCH2 C(O) O(CH2) a Si (OCH3)3, CH3 C(H) (X) C(O) O(CH2) a Si (OCH3)3, CH3 C(H) (X) C(O) O(CH2) a Si (OCH3)3, 2 C(X) C(O) O(CH2) [0047] If the compound of the above-mentioned general formula (12) is illustrated concretely, CH2 C(O) O(CH2) n.Si (OCH3)3, CCN3 C(O) O(CH2) n.Si (OCH3)2 and 2 (CH3) C(X) C(O) O(CH2) n.Si (CH3) (OCH3)2. CH3 C(H) (X) C(O) O(CH2) n.Si (CH3) (OCH3)2 and 2 (CH3) C(X) C(O) O(CH2) n.Si (CH3) (OCH3)3. H3 C(H) (X) C(O) O(CH2) n. O(CH2) n.Si (OCH3)3, CX) C(O) O(CH2) n.O(CH2) n.Si (OCH3)3, CX) C(O) O(CH2) n.O(CH2) n.Si (OCH3)3, CX) C(O) O(CH2) n.O(CH2) n.Si (OCH3)3, CX) C(O) O(CH2) n.Si (CH3) (OCH3)2. H3 C(CH) (X) C(O) O(CH2) n.Si (CH3) (OCH3)3. (N.Si (CH3)3. (N.Si (CH3)3.

(X)-Cb Ha-O-(CH2)2-O-(CH2)2-Si3 (in each above-mentioned formula, X expresses chorne, bronine, or oldne.) (OCH3) stc.— it is mentioned.

[0050] As an organic halogenide which has the above-mentioned cross-finking silyl radical, the compound expressed with a general formula (13) is also illustrated further.

(R14)3-a (YA) Si-[OS(R13)2-b (Yb) Jm -CH2 -C(HXR)-R11-C(R8) (XX)-R12-R9 (13 (R, R8, R9, and R11, R12, R13, R14, a, b, m, X and Y are the same as the above among a

formula.)
[0051] If such a compound is illustrated concretely, 3 (CH3 O) SiCH2 CH2C (H) and (X) C six H5, (SUB) 2 SiCH(CH3)2 CH2 C (H) and (X) C six H5, (CH3 O) 3 SiCH2)2 C(H) (X)-CO2 R, (CH3 O) 2 SiCH3) (CH2)2 C(H) (X)-CO2 R, (CH3 O) 3 SiCH2)3 C(H) (X)-CO2 R, (CH3 O) 2 SiCH3) (CH2)3 C(H) (X)-CO2 R, (CH3 O) 3 SiCH2)3 C(H) (X)-CO2 R, (CH3 O) 2 SiCH3) (CH2)3 C(H) (X)-CO2 R, (CH3 O) 3 SiCH2)3 C(H) (X)-CO2 R, (CH3 O) 3 SiCH2)3 C(H) (X)-CO2 R, (CH3 O) 2 SiCH3) (CH2)3 C(H) (X)-CO2 R, (CH3 O) 3 SiCH2)3 C(H) (X)-CO2 R, (CH3 O) 2 SiCH3) (CH2)3 C(H) (X)-CO2 R, (CH3 O) 3 SiCH2)3 C(H) (X)-CO3 R, (CH3 O) (CH3 O) 3 SiCH2)3 C(H) (X)-C six H5 (in each above-mentioned formula, X expresses choice, a longitude of control of the control

(0052) It is not limited especially as the organic halogenide which has the above-mentioned hydroxyl, or a halogenation sufforyl compound, but the following compounds are illustrated. hydroxyl, or a halogenation sulfo HO-(CH2)n -OC(O)C(H)(RXX)

(X expresses chlorine, a bromine, or iodine among a formula.) R expresses hydrogen, the alkyl carbon numbers 6-20, or the aralkyl radical of

(X expresses chlorine, a bromine, or loane among a formula.) R expresses nyorogen, the away group of carbon numbers 1–20, the avay group of carbon numbers 6–20, or the availyl radical of carbon numbers 7–20, n expresses the integer of 1–20. [0053] it is not limited especially as the organic halogenide which has the above-mentioned amino group, or a halogenation sulforyl compound, but the following compounds are illustrated. H2 N–(CH2)n –OC(O)C(H)(RXX)

THE INTURE IN TURUPLANAMAN

(X expresses chlorine, a bromine, or iodine among a formula.) R expresses hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-20, the anyl group of carbon numbers 6-20, or the analkyl radical of carbon numbers 7-20, n expresses the integer of 1-20.

[0054] It is not limited especially as the organic halogenide which has the above-mentioned epoxy group, or a halogenation sulfonyl compound, but the following compounds are illustrated.

JP.11-080250,A (DETAILED DESCRIPTION)

[0056] (X expresses chlorine, a bromine, or iodine among a formula.) R expresses hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1–20, the anyl group of carbon numbers 6–20, or the arafkyl radical of carbon numbers 7–20, n expresses the integer of 1–20.

re-mentioned living redical polymerization, if a polymerization is performed as [0057] In the above-mentioned living radical polymerization, if a polymerization is performed as an initiator using the organic halogenide or halogenation sufformly compound which has two or more start points, the vinyl system polymer which has two or more alkenyl radicals expressed with the above-mentioned general formula (1) in 1 intramolecular can be manufactured. That is, when a polymerization is performed using an initiator with two start points, the vinyl system polymer which has the structure expressed with the above-mentioned general formula (5) in both ends is obtained. The vinyl system polymer which has an alkenyl radical in both ends is obtained by permuting this end halogen by the alkenyl radical content oxy-anion, it will be [0058] if this initiation in the stretch expression. initiator is illustrated concretely.
[Formula 4]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje

2005/11/17

JP.11-080250,A [DETAILED DESCRIPTION]

11/22 ページ

[0061] (X expresses chlorine, a bromine, or iodine among a formula.) In expresses the integer of 0-20. C six H4 A phenylene group is expressed, etc. — it is mentioned.
[0082] The above-mentioned living radical polymerization can be performed in a non-solvent or various kinds of solvents. As the above-mentioned solvent, for example Hydrocarbon system solvent; diethylether, such as benzene and toluene, Ether system solvents, such as a sovers, detrylettier, such as demicre and college, club, system solvents, such as a size a tetrahydrofuran; Halogensted hydrocarbon system solvent; acetones, such as a methylene chloride and chloroform, Ketone solvent, such as a methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone; A methanol, Ethanol, propanol, isopropanol, n-butyl alcohol, Alcoholic solvent, such as tert-butyl alcohol; carbonate system solvents, such as ester solvent; ethylene carbonate, such as ester solvent; ethylene carbonate, such as ester solvent; ethylene carbonate, such as an acetonitrile, propionitrile, and a benzonitrile, and butyl acetate, and propylene carbonate, etc. are mentioned. Independent or two sorts or more can be mixed and used for these. More performed in room temperature =200 degree be mixed and used for these. Moreover, the above-mentioned polymerization d in room temperature -200 degree C, and the range of it is 50-150 degrees C

[0063] It is not limited especially as a transition metal complex used as a catalyst of the above-[0063] It is not limited especially as a transition motal complex used as a catalyst of the abover-mentioned bring radical polymerization, but the complex of univalent copper, a divalent ruthenium, divalent iron, or divalent nickel is mentioned as a desirable thing. Especially, a copper compolex is desirable, a univalent copper compound is illustrated concretely—if it becomes—cuprous chloride and bromination—they are the first copper, a cuprous iodide, a cuprous cyanide, a cuprous oxide, the first copper of perchloric acid, etc. When using a copper compound in order to raise catalytic activity, figands, such as a polyamine, such as 2.2"-bipyridyl and tas derivative, 1, 10—phenanthroline and its derivative, and pentamethyl diethylenetriamine, are

[0059] (C six H4 expresses a phenylene group among a formula.) X expresses chlorine, a bromine, or iodine. R expresses the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbo numbers 6-20, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-20. In expresses the integer of 0-20; [0300]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje

2005/11/17

JP.11-080250.A [DETAILED DESCRIPTION]

12/22 ページ

added. Moreover, the tris triphenyl phosphine complex (RuCl2 3 (PPh3)) of divalent ruthenium chloride is also suitable as a catalyst. When using a ruthenium compound as a catalyst, aluminum alkoxides are added as an activator. Furthermore, the bis-triphenyl phosphine complex (FcCl2 2 (PPh3)) of divalent iron, the bis-triphenyl phosphine complex (NiCl2 2 (PPh3)) of divalent nickel, and the bis-tributyl phosphine complex (NiBr2 2 (PBu3)) of divalent nickel are also suitable as

(0064) The polymerization in the manufacture approach of this invention may be a polymerization which uses a halogenide as a chain transfer agent (TEROGEN) in addition to the abovementioned living radical polymerization. As the abovementioned single in a carbon tetrachloride, carbon tetrachloride, carbon tetrachloride, as methylene chloride, a methylene bromide, atc. are used. (0065) The vinyl system polymer which has the alkenyl radical of this invention at the principal chain end is obtained by permuting the end halogen of the vinyl system polymer which has the radical expressed with the above-mentioned general formula (5) at at least one principal chain and manufactured by the above-mentioned mentifacture approach by the alkenyl radical content oxy-anion expressed with the above-mentioned general formula (8). Below, the substitution method by the alkenyl radical content oxy-anion is explained in full detail.

[0066] It sets to the general formula (8) showing the above-mentioned alkenyl radical content oxy-anion, and is R3. And R4 It is the sume substituent as the above-mentioned thing, and all the things illustrated in the top can use it as these examples. Especially, it is R3. When expressed with ~C(O)~R5-, the above-mentioned general formula (8) is expressed with the above-mentioned general formula (8).

[0067] It sets to the above-mentioned general formula (8) are is the its the opposite cation of an oxy-anion and alkali-metal ion or the 4th class ammonium ion is expressed. As the above-mentioned alkali-metal ion, a lithium ion, sodium ion, potassium ion, etc. are mentioned and they (0064) The polymerization in the manufacture approach of this invention may be a polymerization

an oxy-anion and alkali-metal ion or the 4th class ammonium ion is expressed. As the above-mentioned alkali-metal ion, a lithium ion, sodium ion, potassium ion, etc. are mentioned, and they are sodium ion or potassium ion preferably. As the abover-mentioned 4th class ammonium ion, tetramethyl ammonium ion, tetramethyl ammonium ion, trimethyl benzyl ammonium ion, trimethyl oddecyl ammonium ion, tetrabuthyl ammonium ion, dimethyl piperidinium ion, etc. are mentioned [0068] As a precursor of the alkenyl radical content oxy-anion expressed with the abover-mentioned general formata (6) H2 C=CH+CH2-DH, H2 C=CH+CH(CH3)-DH, H2 C=CCH-CH2)-DH, H2 C=CH+CH2-DH, C+DH, H2 C=CH+CH2-DH, C+DH, H2 C=CH+CH2-DH, C+DH, H2 C=CH+CH2-DH, C+DH, C+DH,

C=CH-C6 H4-CH2-OH, o-, m-, p-H2 C=CH-CH2-C6 H4-CH2-OH, o-, m-, p-H2 C=UH-UHZ-O-C6 H4-CH2-OH, etc. are mentioned.

[0089] furthermore, as a precursor of the alkenyl radical content oxy-anion expressed with the above-mentioned general formula (6) H2 C=CH-C(O)-OH, H2 C=CCH-OH, H2 C=CH-CH2-(O)-OH, H2 C=CH-CH2-CO)-OH, H2 C=CH-CH2-CO)-OH, H2 C=CH-CH2-CO)-OH, O=xpresses the integer of 2-20, H2 C=CH-CH2-CO)-OH, o-m-, p-H2 C=CH-CH2-CO)-OH, o-m-, p-H2 C=CH-CH2-CO)-OH, o-m-, p-H2 C=CH-CH2-O-C6 H4-C(O)-OH, o-, m-, p-H2 C=CH-CH2-C6 H4-C(O)-OH, o-, m-, p-H2 C=CH-

oxy-anion expressed with the above-mentioned general formula (i) can be prepared. Various kinds of things can be used as the above-mentioned base. When it illustrates, sodium methoxide, a potassium methoxide, a lithium methoxide, A sodium ethoxide, potassium ethoxide, lithium carbonate, a lithium carbonate, a sodium-tert-butoxide, potassium carbonate, a sodium-tert-butoxide, potassium hydroxide, sodium-tert-butoxide, A sodium hydroxide, a potassium hydroxide, sodium-hydroxide, sodium-hydroxide trimethylamine, Polyamine, such as alkylamine; tetramethylethylenediamines, such as triethylamine and tributylamine, and pentamethyl disthylenetriamine; pyridine system compou such as a pyridine and picoline, etc. are mentioned. The 0.5–5Eq of the amount of the above-mentioned base used is 0.8–1.2Eq preferably to the above-mentioned precursor.

13/22 ページ

(M71) As a solvent used in case the above-mentioned precursor and the above-mentioned base [0071] As a solvent used in case the above-mentioned pracursor and the above-mentioned base are made to react For example, hydrocarbon system solvents, such as benzene and toluene; Diethylether, Ether system solvents, such as a tetrahydrofuran; Halogenated hydrocarbon system solvent; acetones, such as a methylene chloride and chloroform, Ketone solvent, such as a methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone; A methanol, Ethanol, propanol, isopropanol, in-butyl alcohol, Alcoholic solvent, such as tert-butyl alcohol; An acetonitrile, Carbonate system solvents, such as ester solvent; ethylene carbonate, such as nitril system solvent; ethyl acetate, such as propionitrile and a benzonitrile, and butyl acetate, and propylene carbonate; amide system solvents, such as dimethylformamide and dimethylacetamide, etc. are mentioned. Independent or two sorts or more can be mixed and used for these.

independent or two sorts or more can be mixed and used for these. [0072] The concrete process of an ellemy radical content oxy-amion expressed with the above-mentioned general formula (6) is explained further. For example, if it is the case where o-, m-, and p-H2 C=CH=CH2=C6 H4=OH are used, as a precursor, base, for example, potassium-tert-butoxide will be taught to the reaction container under an inert gas ambient stmosphere, and suspension distribution will be carried out in solvents, such as dimethylacetamide, the inside of these dispersion liquid — a mel [phenel / above-mentioned / alph compound] — in addition, the alkenyl radical content oxy-anion by which the acid proton was permuted by the potassium is obtained by making it react at room temperature -70 degree C for 30 minutes to 1 hour. [0073] M+ The altenyl radical content oxy-anion which is the 4th class ammonium ion is M+ with the above approaches, although obtained by carrying out the direct action of alkylamine or the providing system compound to the above-mentioned precursor. What is alkali-metal ion is pyridine system compound to the above-mentioned precursor. What is alkali-metal ion is prepared and it is obtained also by making the 4th class ammonium halide act on this. As the above-mentioned 4th class ammonium halide, tetramethyl ammonium halide, trimethyl bonzyl ammonium halide, trimethyl bonzyl ammonium halide, trimethyl dodecyl ammonium halide,

ammonium halide, trimethyl benzyl ammonium halide. trimethyl dodecyl ammonium halide.
tutrabuthyl ammonium halide, etc. are illustrated.
[0014] The virnyl system polymer which has the alkenyl radical expressed with a general formula
(1) at the principal chain end can be obtained by making it react with the virnyl system polymer which has the end structure of the general formula (5) obtained by the polymerization method
which shready described the alkenyl radical content oxy-arison of the general formula (8) adjusted
by the above approaches. This reaction can be performed at 0–150 degrees C among the already
described solvent. The amount of the alkenyl radical content oxy-arison used of a general formula
(6) is 1–5Eq to the end structure of a general formula (5), and is 1–12Eq preferably.
[0075] The virnyl system polymer which has the cross-linking silyl radical mentioned above at the
principal chain end manufactures the virnyl system polymer which has the above-mentioned
alkenyl radical at the principal chain end by the above-mentioned approach, and, subsequently to
the alkenyl radical art his polymer, is obtained by making the hydrosillane compound which has
the cross-linking silyl radical is made to add to the virnyl system polymer which has an
alkenyl radical at the principal chain end, it is not limited especially as this hydrosilytation
catalyst, but radical initiators, such as organic peroxide and an azo compound, a transition metal

catalyst, but radical initiators, such as organic peroxide and an azo co

catalyst, but radical initiators, such as organic peroxide and an azo compound, a transition metal catalyst, etc. are mentioned. (2071) is in not limited especially as the abover-mentioned radical initiator, but various kinds of things can be used. If it illustrates, G t-buryl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, 5-JI (t-burylperoxy) hoxane, 2, the 5-dimethyl -2, 5-JI (t-burylperoxy) hoxane, 2, the 5-dimethyl -2, 5-JI (t-burylperoxy) peroxide, 1-butyl curryl peroxide, alpha, and alpha screw (t-butylperoxy) isopropyleenzene, Benzoyl peroxide, p-chloro benzoyl peroxide, m-chloro benzoyl peroxide, Peroxy-acid ester, such as diacyl peroxide, p-erbenzoid-radid-t-butyl, such as 2, 4-dichlorobenzoyl peroxide, and lauroyl peroxide; Fault JI carbonic acid diisopropyl, Peroxi dicarbonate, such as fault JI carbonic acid G 2-chlythexyt 1 and 1-JI (t-butylperoxy) cyclohexane, 1, and 1-JI (t-butylperoxy) -Peroxy ketals, such as a 3, 3, and 5-trimethyl cyclohexane, i.a., and 1-JI (t-butylperoxy) -Peroxy ketals, such as a platinum simple substance, an alumins, a silica, and carbon black, distribute a platinum solid-state, chloroplatinic

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje

2005/11/17

JP,11-080250,A (DETAILED DESCRIPTION)

15/22 ページ

[0086] (R18 expresses hydrogen or a methyl group among a formula.) i expresses the integer of 2–10. j expresses the integer of 0–8. In addition, i and j fill the relation of 3 <=i+j<=10. C six H5 It enyl group.

is a phenyl group.

(0087) Furthermore, the compound which is made to carry out the addition reaction of the low molecular weight compound which has two or more alkenyl radicals in a molecule as a hydrosilyl radical content compound of the (B) component to the polyalloxene expressed with abovementioned general formula (14) – (20) also after a reaction as some hydrosilyl radicals remain, and is obtained can also be used. Various kinds of things can be used as a low molecular weight compound which has the two or more abovementioned alkenyl radicals. if it illustrates hydrocarbon system compound(C, such as 1, 4-pentadiene, 1, 5-hexadiene, 1, 8-heptadiene, 1, 7-OKUTA diene, 1, 8-monadiene, 1, and 9-deca diene, 0'-diaryl bisphenol A, and 3 and 3 — carbonate system compounds, such as ester system compound; diethylene-glycol diaryl carbonate, such as ether system compound; diallyl phthalates, such as — diaryl bisphenol A, and G and diallyl isophthalate, triallyl trimellitate, and tetra-allyl compound pyromellitate, etc. are mentioned.

[0088] Such a compound is obtained to the polysiloxane of above-mentione (14) - (20) under existence of a hydrosilylation catalyst by dropping slowly the above-mentioned little alternyl radical content low molecular weight compound. In consideration of the compatibility to the vinyl system polymer which are the acquisition ease of a raw material, the ease of carrying out of removal of the hydrosilyl radical content compound used superfluously, and the nent among such compounds, the following are desirable. [0089]

[0090] (n is 2, 3, or 4.) m is the integer of 5-10

acid, chloroplatinic acid, slcohol, an aldehyde, a ketone, etc., a platinum-clefin complex, a platinum (0)—divinyl tetramethyl disiloxane complex, etc. are mentioned as the example of catalysts other than a platinum compound — RhCl (PPh3)3, RhCl3, RuCl3, IrCl3, FeCl3, AlCl3, PdCl2 and H2 O, NiCl2, and TiCl4 etc. — it is mentioned. These catalysts may be used Pott22 and H2 O, Not22, and it of etc. — it is mentioned. These catalysts may be used independently, and it does not matter even if it uses two or more kinds together. [0079] From the vinyl system polymer which has the alkernyl radical of this invention at the principal chain end, the hardenability constituent which makes this base resin can be obtained. That is, the hardenability constituent of this invention contains the vinyl system polymer which has the alkernyl radical of (A) this invention at the principal chain end, and (B) hydrosilyl radical

Inat is, the narrossourity constituent or his invention at the principal chain end, and (B) hydrosityl radical content compound.

[0080] (A) The vinyl system polymer of a component may be used independently, and may mix two or more kinds and may be used. (A) it is desirable that it is not limited especially as molecular weight of a component, but is in the range of 500–100000, and it is more desirable that it is in the range of 500–100000. And it is more desirable that it is in the range of 500 or loss. hyperviscosity or solubility becomes it low that it is 100000 or more very much, and handling becomes difficult.

[0081] (B) it is not limited especially as a hydrosityl radical content compound of a component, but various kinds of things can be used. Namely, chain-like polysiloxane expressed with the following general formats (14) or (15);

R153 SiO-[SKR15/2 O]a -[SKHKR18]O]b -[SKR16/KR17/O]C -SiR153 (14)

HR152 SiO-[SKR15/2 O]a -[SKHKR18]O]b -[SKR16/KR17/O]C -SiR153 (14)

HR152 SiO-[SKR15/2 O]a -[SKHKR18]O]b -[SKR16/KR17/O]C -SiR152 H (15)

the inside of a formula, and R15 and R18 are the same — or it differs and the slkyl group of carbon numbers 1-10, or the arabyl gradual of carbon numbers 7-10, a expresses the integer of 0-100. b expresses the integer of 2-100, c expresses the integer of 0-100. And annular polysiloxane expressed with the following general formula (16);

[0082] (0082)

[0083] (R15 and R16 express the alkyl group of carbon numbers 1–6, or a phenyl group among a formula.) R17 expresses the alkyl group of carbon numbers 1–10, or the aralkyl radical of carbon numbers 7–10. d expresses the integer of 0–8. e expresses the integer of 2–10. f expresses the integer of 2

(CH3)3 SiO-[Si(H)CH3)0]g -[Si(C8 H5)2 O]h -Si(CH3)3 (17) (CH3)3 SiO-[Si(H)CH3)0]g -[Si(CH3)CH2 C(H)(R18)C8 H5]0]h -Si(CH3)3 (18) (R18 expresses hydrogen or a methyl group among a formula.) g expresses the integer of 2–100. h expresses the integer of 0–100. C six H5 lt is a phenyl group.

[Formula 7]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje

2005/11/17

JP.11-080250.A [DETAILED DESCRIPTION]

16/22 ページ

[0091] In the hardenability constituent of this invention, although a vinyl system polymer (A) and a hydrosilyl radical content compound (B) are mixable at a rate of arbitration, it is desirable that the mole ratio of an alkenyl radical and a hydrosilyl radical is in the range of 0.2–5 from the field of hardenability, and it is more desirable that it is 0.4–2.5. If only a hardened material with inadequate hardening and reinforcement small when a mole ratio becomes five or more with stickiness is obtained and it is smaller than 0.2, since a hydrosilyl radical [activity / in a hardened material / after / hardening] remains in large quantities, a crack and a void occur, it will be uniform and a hardened material with reinforcement will not be obtained. [0092] Although the hardening reaction of a component (A) and a component (B) advances by mixing and heating two components, in order to advance a reaction more quickly, it may add a hydrosilylation catalyst further. It is not limited especially as such a hydrosilylation estalyst, but all the already described things can be used. It is 10–3 to 10–6 preferably [using in the range of 10–1 to ten to 8 mol to one mol of alkenyl radicals of the (A) component], and more preferably [atthough there is especially no limit as an amount of catalysts]. It is the range of mol. If fewer than ten to 8 mol to one mol of fully advance, Moreover, since the hydrosilylation catalyst is expensive, as for ten – one or more mols, not using is desirable. [0093] In the above-mentioned hardenability constituent, two components (A) and (B), and the uniform hardened material that was excellent in deep part hardenability, without being

[093] In the above-mentioned hardenability constituent, two components (A) and (B), and the uniform hardened material that was excellent in deep part hardenability, without being accompanied by phenomena, such as foeming, when mixing and stiffening the above-mentioned hydrositylation catalyst if needed can be obtained. About especially hardening conditions, it is not limited, but generally, it is 30 degrees C – 150 degrees C perferably, and it is good to harden [0 degree C – 200 degrees C] for 10 seconds to 24 hours. Especially, at a 80 degrees C – 150 degrees C elevated temperature, what is hardened in a short time of 10 seconds – about 1 hour is obtained. The description of a hardened material can be broadly created from a rubber-like thing to a resirr-like thing, although it is dependent on the principal chain frame and molecular weight of (A) virnf system polymer to be used and (B) hydrosityl radical content compound. If the concrete application of the hardened material obtained from the above-mentioned hardenability constituent is mentioned, they will be a sealing material, achesives, adhesion material, elastic adhesives, a coating, powder coatings, foam, the potting material for electric electrons, a film, a gasket, various molding materials, an artificial marble, etc.

(1094) In this invention, the hardenability constituent which uses as a principal component the virnly system polymer which has the above-mentioned cross-finking silyl radical at the principal chain end can also be prepared. In this hardenability constituent, it may use independently, or two or more kinds may be mixed and the virnly system polymer which has the cross-linking silyl redical at the principal chain end can also be prepared. In this hardenability constituent, it may use independently, or two or more kinds may be mixed and the virnly system polymer which has the cross-linking silyl redical at the principal chain end can also be prepared. In this hardenability constituent, then be used in the cross-linking silyl redical at the pr

chain end can also be prepared. In this hardenability constituent, it may use independently, or two or more kinds may be mixed and the vinyl system polymer which has the cross-linking silyl radical which is a principal component at the principal chain end may be used. Although there is especially no limit about the molecular weight, it is desirable that it is in the range of 500–100000, and the range of 3000–50000 is more desirable. The original property of a vinyl system polymer of having a cross-linking silyl radical at the principal chain end as molecular weight is 500 or less is hard to be discovered, and handling becomes it difficult that it is 100000 or more (0095) it will three-dimension-tize by crosslinking reaction, and the vinyl system polymer which has a cross-linking silyl radical at the principal chain end will be hardened, if moisture is contacted. Since a hydrolysis rate changes with temperature, humidity, and the classes of cross linking silyl radical, it must choose a suitable cross-linking silyl radical at the contact of the classes of cross-linking silyl radical at the principal chain end.

[0096] A curing catalyst may be added in order to promote the hardening reaction of the abovementioned hardenability constituent. As a catalyst, amine salts, such as metal salt; dibutyl smine-2-ethylhexcete of carboxylic acids, such as an altyl titanate, organic silicon titanate; tin octylate, and a dibutyl tin JIRAU rate, etc. are mentioned, and other acid catalysts and basic catalysts can also be used. Although there is especially no limit as the amount used, it is desirable to use a cross-linking silyl radical 0.01 to 5% of the weight to the vinyl system poly which it has at the principal chain end.

[0097] If the vinyl system polymer which has the cross-linking silyl radical which is a principal

component at the principal chain end is made to mix and harden the above-mentioned curing catalyst if needed, a uniform hardened material can be obtained. It is not limited especially as hardening conditions, but, generally 0-100 degrees C is 1 hour - about one week at 10-50 degrees C preferably. The description of a hardened material can be broadly created from a nubber-like thing to a resin-like thing, although it is dependent on the principal chain frame and

russer—use using to a resimuse thing, although it is dependent on the principal chain frame molecular weight of the polymer to be used.

[0098] If the concrete application of the above-mentioned hardened material is mentioned will be a sealing material, adhesives, adhesives, leastic adhesives, a coating, powder coatings, form, the potiting material for electric electrons, a film, a gasket, various molding materials, an artificial marble, etc. mentioned hardened material is mentioned, they

[0099]
[Example] Although an example is hung up over below and this invention is explained to it in more detail, this invention is not limited only to these examples.
[0100] To the proof-pressure reactor of example 130mL, it is a methyl acrylate (7.5 mL). 7.17g. 83.4mmol, alpha, and alpha "dibromo-para xylene (438mg) 1.87mmolXi) and bromination — the first copper (239mg, 1.67mmol) The scaled tube was carried out, after having taught a 2 and 2"-bipyridyl (518mg, 3.34mmol), ethyl scetate (8.0mL), and an acetonitrile (1.5mL), blowing nitrogen 10 minutes or more and removing dissolved oxygen. This mixture was heated at 130 degrees C, and was made to react for 1 hour. Mixture was diluted with ethyl acetate (20mL), and dilute hydrochloric acid washed once by brine 3 times. It is Na2 SO4 about an organic layer. It dried, volatile matter was distilled off under reduced pressure, and Por (methyl acrylate) shown in a bottom type was obtained (yield of 6.01g). By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of a polymer was 5600, and molecular weight distribution were 1.26.

[0101]

[0102] Reflux tubing is attached to the three-lot round bottom flask of 50mL(s), and it is potassium-tert-butoxide (160mg) to a reaction container under nitrogen-gas-atmosphere mind. 1.43mmol(s) and dimethylacetamide (3mL) are taught and it is O-allyl compound phenol (192mg). a mol [mmol(s) / 1.43] — after making it react for 30 minutes at a room temperature, the dimethylacetamide (2mL) solution of Pori (methyl scrylate) (2.02) obtained by the above was dropped, and it was made to react at a room temperature in addition for 2 hours The iced waterhydrochloric acid neutralized the reaction solution and ethyl acetate (30mL) extracted. Dilute hydrochloric acid washed the organic layer once by brine twice. It is Na2 SO4 about an organic layer, It dried, volatile matter was distilled off under reduced pressure, it dissolved in little ethyl acetate, and Pori (methyl acrylate) which has an aftemyl radical in the both ends shown in a bottom type was obtained by reprecipitating from a hexane (yield of 1.70g.) The product was dissolved in toluene, and a polymer and equivalent silicia caid aluminum (the product made from consonance chemistry: KYO-WORD 700PEL) were added, it agitated at reflux temperature for 1 hour, and the minute impurities in a polymer were removed. The alkenyl radical introduced into per oligomer 1 molecule, and 1H From NMR analysis, they were 1.24 pieces. [0103]

[0104] next, 1, 1 and 3 of multiple-valued hydrogen silicon compound [which dissolves refined

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje

2005/11/17

JP.11-080250,A [DETAILED DESCRIPTION]

of the volatile matter of filtrate, Pori (acrylic-acid-n-butyl) 4.77g which is shown in a bottom type and which has an alkenyl radical at the end was obtained. The product was dissolved in toluene, and a polymer and equivalent silicic acid aluminum (the product made from consonance chemistry: KYO-WORD 700PEL) were added, it agitated for 2 hours, and the minute impurities in a polymer were removed. The alkenyl radical introduced into per oligomer 1 molecule, and 1H From NMR analysis, they were 1.70 pieces. [0111]

[Formula 13]

[0112] next, the multiple-valued hydrogen silicon compound used for refined Pori (butyl acrylate) in the example 1 and a platinum catalyst — in addition, it often mixed. The amount from which, as for the amount of the multiple-valued hydrogen silicon compound used, the alkenyl radical of a polymer and the hydrosilyl radical of a hydrogen silicon compound become 1/1.2 by the mole

a polymer and the hydrosilyl radical of a hydrogen silicon compound become 1/1.2 by the mole ratio, and the amount of the platinum catalyst used were made into 10 - 4Eq by the mole ratio to the alkemyl radical of a polymer.

[0113] Thus, it was 60 seconds, when the hardening trial was performed on the 130-degree C hot plate for some obtained constituents and the gelation time was measured. Moreover, the remaining constituents were slushed into shuttering, reduced pressure deseration was carried out, heat hardening was carried out at 100 degrees C for 20 hours, and the sheet-like hardened material was obtained. It was 65%, when the hardened material was immersed in toluene for 24 hours and the gle molar fraction was measured from a weight change [before and after]. 2 (1/3) number type dumbbell specimen was pierced from the sheet-like hardened material, and the hauling trial was performed using the Shimazu autograph (Messuring condition: 23 degrees C, 200 mm/min). Breaking strength was 0.23MPa(s) and elongation after fracture was 128%. fracture was 128%.

fracture was 128%.

[0114] The manufacture 2 potassium methoxide (16.83g, 0.240 mols) of the carboxylate which has an example of manufacture 2 alkenyl radical was dissolved in the methanol (200mL), and it was slowly dropped at 0 degree C, agitating 4-pentene acid (24.58g, 0.245 mols). The rough product was obtained by distilling off volatile matter under reduced pressure. The white solidstate of the potassium salt of 4-pentene acid which shows a rough product in a bottom type by heating under reduced pressure after washing with ethyl acetate was obtained (29.2g, 88% of

yield).

CH2 =CH-(CH2)2-CO2-K+ [0115] To the proof-pressure glass reaction container of example 3500mL, it is earylic-soid-n-butyl (112 mL). 100g, 0.78-mol, alpha, and alpha 'dibromo-para xylene (4.12g) 15.6mmol(s) and bromination — the first copper (2.24g, 15.6mmol) A 2 and 2'-bipyridyl (4.87g, 3.72mmol), ethyl acetate (90mL), and an acetoritrile (22.4mL) were taught, and the sealed tube was carried out, after blowing nitrogen gas for 10 minutes and removing dissolved oxygen. Mixture was heated at 130 degrees C and made to react for 2.0 hours. Mixture was disted with ethyl acetate (300mL), and after filtering the generated insoluble solid-state, filtrate was further disted with ethyl acetate (200mL). Dilute hydrochloric acid washed filtrate once by brine twice. It is Na2 SO4 about an organic layer. It dried, volatile matter was distilled off under reduced pressure, and 85.9 g (acrylic-acid-m-butyl) of Pori which has a halogen in both ends was obtained (86% of polymerization yield). By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of a polymer was 5700, and molecular weight distribution were 1.37.

were 1.37. [0116] Next, the potassium salt (7.74g, 56.0mmol) of 4-pentene acid compounded in Pori (acrytic-acid-n-butyl) (83.9g) which has a halogen at the end obtained as mentioned above, and the example 2 of manufacture, and dimethylacetamide (80mL) were taught to the three-lot round bottom flask of 50mL(s) which attached reflux tubing, and it was made to react to it at 70 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 6 hours. Mixture was dikuted with ethyl

Pori (methyl scrylste) in ethyl scetate (2mL), and is shown in a bottom type], and zerovalent platinum, 3-tetramethyl-1, and 3-divinyl disiloxane complex (8.3x 10-9 mol/L sylene solution) — the above-mentioned Pori (methyl scrylate) solution — in addition, it often mixed. The amount from which, as for the amount of the multiple—valued hydrogen silicon compound used, the alternyl radical of a polymer and the hydrosityl radical of a hydrogen silicon compound become 1/1.2 by the mole ratio, and the amount of the platinum catalyst used were made into 10 - 3Eq by the mole ratio to the sikenyl radical of a polymer.

[0108] Thus, it was 4 minutes, when the hardening trial was performed on the 130-degree C hot plate for some obtained constituents and the gelation time was measured. Moreover, the remaining constituents were shished into shuttering, reduced pressure distilling off the volatile matter was carried out, heat hardening was carried out at 100 degrees C for 14 hours, and the nibber-like hardened material was obtained. It was 45%, when the hardened material was immersed in the acctone for 24 hours and the gel molar fraction was measured from a weight change [before and after].

immersed in the sectione for 24 hours and the gel moter fraction was measured from a weight change [before and after].

[0107] it was slowly dropped at 0 degree C, agitating undecylenic acid (18.8g, 0.102 mols) in 1/2-N ethanol solution (200mL) of the manufacture 1 potassium hydroxide of the carboxystax whas an example of manufacture 1 alkenyl radical. The rough product was obtained by distilling off volatile matter under reduced pressure. The white solid-state of the potassium salt of the undecylenic acid which shows a rough product in a bottom type by heating under reduced pressure after washing with an acetone was obtained (8.88g, 88% of yield).

CH2 =CH-CH2/8-CO2-K+ [0108] To the proof-pressure glass reaction container of example 230mL, it is earlylic-acid-on-butyl (7.5 mL), 8.72g, 51.3mmol, alpha, and alpha-fibronon-para xylene (270mg) 1.03mmol(s) and bromination — the first copper (150mg, 1.03mmol) A 2 and 2'-bipyridyl (322mg, 2.08mmol), ethyl acetate (8mL), and an acetonitrile (1.5mL) were taught, after blowing nitrogen gas for 10 minutes and removing dissolved oxygen. Mixture was heated at 130 degrees C and made to react for 1.5 hours. Mixture was disted with ethyl acetate (20mL), and ster filtering the generated insoluble solid-state, dilute hydrochloric acid weshed filtrate once by brine twice. It is Na2 SO4 about an organic layer. It dried, volatile matter was distilled off under reduced pressure, and 5.0g (acrylic-acid-m-butyl) of Pori which has a halogen in the both ends shown in a bottom type was obtained (75% of polymerization yield). By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of a polymer was 5600, and molecular weight distribution were 1.32.

[0110] Next, the potassium salt (476mg, 2.14mmol) of Pori (acrylic-acid-m-butyl) (5.00g) which has a halogen at the end obtained as mentioned above, and the undecylenic acid compounded in the example 1 of manufacture, and dimethylacetamide (10mL) were tought, and it was made to react at 70 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 6 hours. After carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of mixture, ethyl acetate was added and insoluble matter was carried out the ** exception. By carrying out reduced pressure distilling off

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje

2005/11/17

JP,11-080250,A [DETAILED DESCRIPTION]

20/22 ページ

acetate (200mL), and it washed once by brine 3 times with water, It is Na2 SO4 about an organic layer. It dried and the polymer was isolated by distilling off volatile matter under reduced pressure. A polymer and equivalent silicic acid aluminum (the product made from consonance chemistry: KYO-WORD 700PEL) were added, it agitated at 100 degrees C for 2 hours, and Pori (butyl acrylate) which has an alkenyl radical at the end shown in a bottom type was obtained by oving the minute impurities in a polymer. The alkenyl radical introduced into per oligomer 1 icule, and 1H From NMR analysis, they were 1.73 pieces. [0117]

[0118] Pori (scrylic-scid-n-butyl) (60.0g) which has an alkernyl radical at the end obtained in the example 3 by the proof-pressure glass reaction container of example 4200mL, dimethoxymethyl hydrosilane (8.4mL, 68.1mmol), at formic acid dimethyl (2.5mL, 22.9mmol), and a platnum catalyst were taught. However, the amount of the platnum catalyst used was made into 10 - 45g by the mole ratio to the alkernyl radical of a polymer. The reaction mixture was heated at 100 degrees C for 3 hours. By carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of mixture, port (acrylic-scid-n-butyl) which is shown in a bottom type and which has a sily radical at the end was obtained. The silyl radical introduced into per oligomer 1 molecule, and 1H From NMR analysis, they were 1.59 pieces. [0119]

[0120] Next, a dibutyl SUZUJI methoxide and water could be added to Pori (butyl ecrylate) which has a silyl radical at the end, and it mixed. The amount of a tin catalyst and the water used was made into I weight section to the polymer, respectively. Thus, the obtained constituent was slushed into shuttering, reduced pressure deseration was carried out, heat hardening was carried out at 50 degrees C for 20 hours, and the sheet-like hardened material which has rubber elasticity was obtained, it was 93%, when the hardened material was immersed in tokene for 24 hours and the gel molar fraction was measured from a weight change [before and after]. 2 (1/3) number type dumbbell specimen was pierced from the sheet-like hardened material, and the hauling trial was performed using the Shimazu autograph (Measuring condition: 23 degrees C, 200 mm/min). Bresking strength was 0.26MPa(s) and elengation after fracture was 75%. [0121] the three-lot round bottom flask of 100mL(s) which attached example 5 reflax tubing — bromination — the first copper (0.625g, 15.6mmol), an acetonitrile (5.0mL), and pentamethyl disthylenetriamine (0.91mL) were taught, and nitrogen gas permuted. Acrylic-acidi—hutyl (50mL 44.7g, 0.39 mols) and diethyl -2, and 5-dibromo horse mackerel peat (1.57g, 4.38mmol) were added, and hesting chuming was carried out at 70 degrees C for 7 hours. Mixture was distilled off under reduced pressure and 35.0g (acrylic-acidi—hutyl) of Pori which has a halegen in the both ends shown in a bottom type was obtained (87% of polymerization yield). By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight distribution were 1.15. [0120] Next, a dibutyl SUZUJI methoxide and water could be added to Pori (butyl acrylate) which molecu [0122]

ormula 16)

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje

[0123] Next, the potassium salt (2.23g, 18.1mmol) of 4-pentene acid compounded in Pori (acrysic-acid-n-butyl) (35.0g) which has a halogen at the end obtained as mentioned above, and the example 2 of manufacture, and dimethylacetamide (35mL) were taught to the three-lot round bottom flask of 200mL(s) which attached reflux ubbing, and it was made to react to it at 70 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 4 hours. Mixture was disked with ethyl accetate and it washed by the hydrochloric acid and brine 2%. It is Na2 SO4 about an organic layer. It third and the polymer was isolated by distilling off volatile matter under reduced pressure. A polymer and equivalent silicio acid aluminum (the product made from consonance chemistry: KYO-WORD 700PEL) were added, it agisted at 1100 degrees C for 4 hours, and Pori Obutyl acrylate) which has an alkenyl radical at the end shown in a bottom type was obtained. The alkenyl radical introduced into per oligomer 1 molecule, and 1H From NMR analysis, they were 1.82 bisecs. 1.82 pieces. (0124)

[0125] Pori (scrylic-acid-n-butyl) (15.0g) which has an alkeryl radical at the end obtained in the [0125] Pori (scryfic-scid-m-butyl) (15.0g) which has an alkernyl radical at the end obtained in the example 5 by the proof-pressure glass reaction container of example 5200mL, dimethoxymethyl hydrosilane (1.8m.). 14.5mnol), altromic socid dimethyl (0.26mL, 2.42mmol), and a platinum catalyst were taught. However, the amount of the platinum catalyst used was made into 2x10 - 4Eq by the mole ratio to the alkernyl radical of a polymer. The reaction mixture was heated at 100 degrees C for 4 hours. By cerrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of mixture, Pori (acryfic-scid-m-butyl) which is shown in a bottom type and which has a sily! radical at the end was obtained. The sily! radical introduced into per oligomer 1 molecule, and 1H From NMR analysis, they were 1.48 pieces.

[0127] Next, a dibutyl SUZUJI methoxide and water could be added to Pori (butyl acrylate) which has a silyl radical at the end, and it mixed. The amount of a tin catalyst and the water used was made into 1 weight section to the polymer, respectively. Thus, the obtained constituent was made into 1 weight section to the polymer, respectively. Thus, the obtained constituent was slushed into shuttering, reduced pressure descration was carried out, heat hardening was carried out at 50 degrees C for 20 hours, and the sheet-like hardened material which has rubber elasticity was obtained. It was 98%, when the hardened material was immersed in toluene for 24 hours and the gel molar fraction was measured from a weight change [before and after]. 2 (1/3) number type dumbbell specimen was pierced from the sheet-like hardened material, and it examined by pulling using the Shimazu autograph (Measuring condition: 23 degrees C, 200 rmm/min). Breaking strength was 0.35MPa(s) and elongation after fracture was 77%. [0128] Potassium-tert-butoxide (5.61g, 50mmol) was taught to the manufacture 3200mL round bottom flask of the carboxylate which has an example of manufacture 3 alkenyl radical, and the methanol (50mL) was slowly dropped at 0 degree C. The white crystal deposited by dropping a methacrylic acid (4.4mL, 52.0mmol) at this solution slowly at 0 degree C, agitating. The potassium salt of the methacrylic acid shown in a bottom type was obtained by carrying out the

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje

2005/11/17

temperature up of the reaction solution to a room temperature, carrying out the depositing white crystal a ** exception, and carrying out reduced pressure drying at a room temperature (3.31g.

temperature up of the reaction solution to a room temperature, carrying out the depositing white crystal as exception, and carrying out reduced pressure drying at a room temperature (3.31g. 53% of yield).

CH2 = C(CH3)-CO2-K- [0129] The potassium salt (14.9mg, 0.12mmol) of Pori (acrytic-acid-nr-buty) (259mg) which has a halogen at the end obtained in the example 7 example 3, and the methacrytic acid compounded in the example 3 of manufacture, and dimethylacetamide (2.5mL) were taught, and it was made to react at a room temperature for 61 hours. 17.3mg of potassium salt of a methacrytic acid was added, and it was made to react by this ** for further 22 hours. Mixture was diluted with ethyl acetate and washed with water. By carrying out reduced pressure distilling off of the volatile matter of an organic tayer, Pori (acrytic-acid-n-buty) which is shown in a bottom type and which has an alkenyl radical at the end was obtained. The alkenyl radical introduced into per oligomer 1 molecule, and 1H From NMR analysis, they were 1.88 pieces. (0130)

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje

[0131]
[Effect of the Invention] According to this invention, manufacturing until now can obtain the vinyl system polymer which has an alkenyl radical by the high ratio at the difficult principal chain end simple, Moroover, the vinyl system polymer which has a croas-finking sityl radical at the principal chain end can be easily obtained from this vinyl system polymer. Since these cross-linking functional groups are certainly introduced into the principal chain end, the vinyl system polymer of this invention can obtain the hardened material which was excellent in the hardening property.

[Translation done.]

2005/11/17

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
□ OTHER:
□ TEXT

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.